

IMAGE FORMING METHOD

Patent Number: JP2000352845
Publication date: 2000-12-19
Inventor(s): OKADO KENJI; YOSHIZAKI KAZUKI; MIKURIYA YUJI; KATSUTA YASUSHI; YANAI SHINYA
Applicant(s): CANON INC
Requested Patent: ☐ JP2000352845
Application Number: JP19990164722 19990611
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/09; G03G5/147; G03G9/097; G03G9/08; G03G15/01; G03G15/02; G03G15/08
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming method by which image density is not changed and line reproducibility is not lowered even in the case of performing continuous printing for many sheets.
SOLUTION: This image forming method includes an electrifying stage for electrifying a latent image carrier 1 by bringing a contact electrifying means into contact with the carrier 1, a latent image forming stage for forming an electrostatic latent image on the electrified carrier 1, and a developing stage for forming a toner image by carrying two-component type developer having toner 19a and magnetic carrier 19b and developing the electrostatic latent image with the toner of the two-component type developer. In the method, the volume resistance value (A) of the surface layer of the latent image carrier is 10⁸ to 10¹⁴ Ω·cm, the toner incorporates binding resin and carbon black, the weight average particle of the toner is 3 to 10 μm, and the average primary particle diameter of the carbon black is 13 to 60 mμ. Assuming that the number of particles of a flocculated lump having <10 primary particles in a dispersed state in the toner is (a) and the number of particles of the flocculated lump having ≥10 primary particles is (b), a≤b is satisfied.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-352845

(P2000-352845A)

(43) 公開日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

G 0 3 G 9/09
5/147
9/097
9/08
15/01

G 0 3 G 9/08
5/147
15/01
15/02
15/08

3 6 1 2 H 0 0 3
2 H 0 0 5
J 2 H 0 3 0
1 0 1 2 H 0 6 8
1 1 2 2 H 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数38 O L (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-164722

(22) 出願日 平成11年6月11日 (1999. 6. 11)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 岡戸 謙次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 吉▲崎▼ 和巳

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

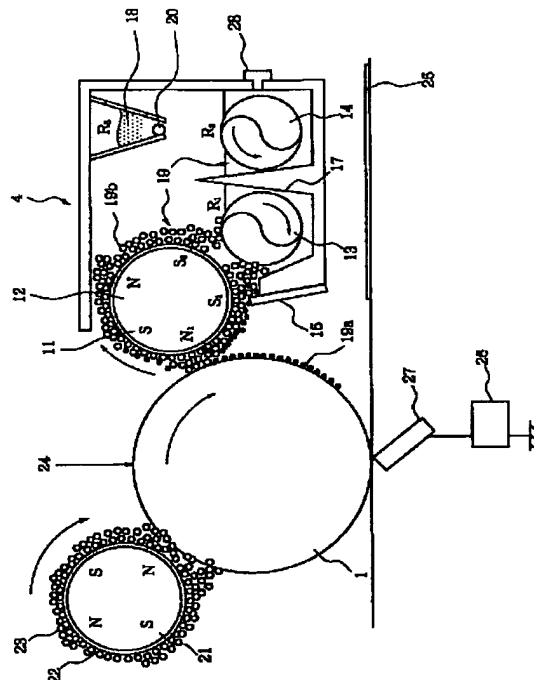
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 多数枚の連続プリントを行っても、画像濃度の変化、および、ライン再現性の低下の生じない画像形成方法の提供。

【解決手段】 潜像担持体1に接触帯電手段を接触させて潜像担持体を帯電する帯電工程；帯電された潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程；トナー19a及び磁性キャリア19bを有する二成分系現像剤を担持し、静電潜像を二成分系現像剤のトナーで現像しトナー画像を形成する現像工程；を有する画像形成方法において、潜像担持体の表面層は、体積抵抗値(A)が $10^8 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、トナーが、結着樹脂とカーボンブラックを含有し、トナーの重量平均粒径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、カーボンブラックの平均一次粒子径が $13 \sim 60 \text{nm}$ であり、かつ、トナー中の分散状態において、一次粒子が10個未満の凝集塊の粒子数をa、10個以上の凝集塊の粒子数をbとしたとき $a \leq b$ であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 静電潜像を担持するための潜像担持体に接触帯電手段を接触させて該潜像担持体を帯電する帯電工程、

帯電された該潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程、

トナー粒子を有するトナー及び磁性キャリアを有する二成分系現像剤を保有する現像容器及び該現像容器に保有されている該二成分系現像剤を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体を有する現像装置を用いて、現像領域で該潜像担持体に担持されている該静電潜像を該二成分系現像剤のトナーで現像しトナー画像を形成する現像工程を有する画像形成方法において、

該潜像担持体の表面層は、体積抵抗値(A)が $10^8 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、

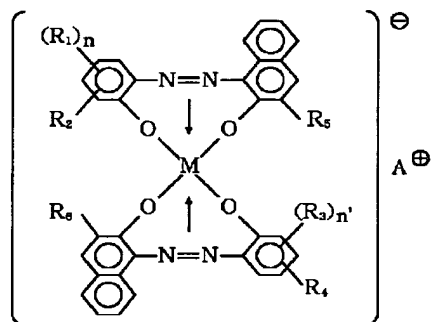
該トナーが、少なくとも結着樹脂とカーボンブラックを含有し、

①該トナーの重量平均粒径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、②該カーボンブラックの平均一次粒子径が $13 \sim 60 \text{nm}$ であり、かつ、トナー中の分散状態において、一次粒子が10個未満の凝集塊の粒子数をa、10個以上の凝集塊の粒子数をbとしたとき $a \leq b$ であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 前記ブラックトナーが、下記式(1)で示されるアゾ系金属化合物を含有する請求項1に記載の画像形成方法。

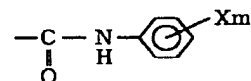
【化1】

一般式(1)



〔Mは金属元素を示す。R₁及びR₃は、水素原子、C₁～₁₈のアルキル基、C₂～₁₈のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C₁～₁₈のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R₁及びR₃は同じ或いは異なっており、n及びn'は1～3の整数を示し、R₂及びR₄は、水素原子又はニトロ基を示し、R₂及びR₄は同じ或いは異なっており、R₅及びR₆は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、アニリド基、C₁～₁₈のアルキル基、アルケニル基、アルアルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルボキシエステル基又は

【化2】



を示し、Xは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、mは1～3の整数を示し、R₅及びR₆は、同一或いは異なっており、A⁺は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。]

【請求項3】 前記ブラックトナーが、固体ワックスを含有する請求項1又は2に記載の画像形成方法。

【請求項4】 前記カーボンブラックの分散状態が $a \leq b \leq 3a$ である請求項1乃至3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項5】 前記カーボンブラックの平均一次粒子径が $25 \sim 55 \text{nm}$ である請求項1乃至4のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項6】 前記カーボンブラックのDBP吸油量が $30 \sim 100 \text{ml}/100\text{g}$ である請求項1乃至5のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項7】 前記カーボンブラックのDBP吸油量が $30 \sim 70 \text{ml}/100\text{g}$ であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項8】 前記ブラックトナーは、 $4 \mu\text{m}$ 以下の粒径のトナー粒子を20個数%以下含有し、かつ、 $12.7 \mu\text{m}$ 以上のトナー粒子を1.5体積%以下含有している請求項1乃至7のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項9】 該画像形成方法は、該現像工程後に該トナー画像を中間転写体を介してまたは介さずに転写材に転写する転写工程をさらに有しており、該潜像担持体の進行方向において、順に(I)帯電工程における該潜像担持体の帯電部、(II)現像工程における該静電潜像の現像部、(III)転写工程における該トナー画像の転写部が位置しており、該転写工程後の該潜像担持体表面に残留する該トナーを該潜像担持体表面に接触して除去するためのクリーニング手段が該転写部と該帯電部との間及び該帯電部と該現像部との間にはいずれもなく、該転写工程後の該潜像担持体表面に残留する該トナーの除去は、該現像工程において該現像装置が兼ねて行う請求項1乃至8のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項10】 前記帯電部材が、導電性繊維あるいは導電性磁性粒子を有する請求項1乃至9のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項11】 前記接触帯電手段が、導電性磁性粒子を磁気拘束した磁気ブラシ帯電器である請求項1乃至9のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項12】 前記導電性磁性粒子の重量平均粒径が、 $5 \sim 45 \mu\text{m}$ である請求項10又は11に記載の画像形成方法。

【請求項13】 前記導電性磁性粒子の重量平均粒径

が、前記磁性キャリアの重量平均粒径よりも小さい請求項10乃至12のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項14】 該潜像担持体の表面の移動方向に対して、該現像剤担持体の表面の移動方向は、カウンター方向である請求項1乃至13のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 該潜像担持体は、円筒形状であり、直径 d_1 を有しており、該現像剤担持体は、円筒形状であり、直径 d_2 を有しており、該直径 d_1 と該直径 d_2 との比(d_1/d_2)は、1.0～3.0である請求項1乃至14のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項16】 該直径 d_1 と該直径 d_2 との比(d_1/d_2)が1.0～2.2である請求項1乃至14のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項17】 該現像装置での現像時に、非連続の交番電圧を有する現像バイアスを該現像剤担持体に印加して現像を行う請求項1乃至16のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項18】 前記トナー画像は、該ブラックトナー及び有彩色のカラートナーを有するカラートナー画像である請求項1乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項19】 前記トナー画像は、該ブラックトナー、シアントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーを有するフルカラートナー画像である請求項1乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項20】 該トナー粒子が、重合法によって製造されたトナー粒子である請求項1乃至19のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項21】 静電潜像を担持するための潜像担持体に接触帯電手段を接触させて該潜像担持体を帯電する帯電工程、

帯電された該潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程、

トナー粒子を有する一成分系現像剤を保有する現像容器及び該現像容器に保有されている該一成分系現像剤を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体を有する現像装置を用いて、現像領域で該潜像担持体に担持されている該静電潜像を該潜像担持体の表面に少なくとも該現像剤担持体に担持されている一成分系現像剤の現像剤層を接触させて現像し現像剤画像を形成する現像工程を有する画像形成方法において、

該潜像担持体の表面層は、体積抵抗値(A)が $10^8 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、

該トナーが、少なくとも結着樹脂とカーボンブラックを含有し、

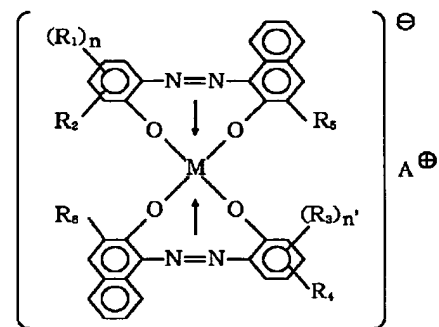
①該トナーの重量平均粒径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、②該カーボンブラックの平均一次粒子径が $13 \sim 60 \text{nm}$ であり、かつ、トナー中の分散状態において、一次粒子が10個未満の凝集塊の粒子数をa、10個以上の凝集塊

の粒子数をbとしたとき $a \leq b$ であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項22】 前記ブラックトナーが、下記式(1)で示されるアゾ系金属化合物を含有する請求項21に記載の画像形成方法。

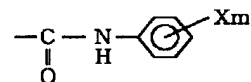
【化3】

一般式(1)



[Mは金属元素を示す。R₁及びR₃は、水素原子、C₁～₁₈のアルキル基、C₂～₁₈のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C₁～₁₈のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R₁及びR₃は同じ或いは異なっており、n及びn'は1～3の整数を示し、R₂及びR₄は、水素原子又はニトロ基を示し、R₂及びR₄は同じ或いは異なっており、R₅及びR₆は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、アニリド基、C₁～₁₈のアルキル基、アルケニル基、アルアルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルボキシエステル基又は

【化4】



を示し、Xは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、mは1～3の整数を示し、R₅及びR₆は、同一或いは異なっており、A'は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。]

【請求項23】 前記ブラックトナーが、固体ワックスを含有する請求項21又は22に記載の画像形成方法。

【請求項24】 前記カーボンブラックの分散状態が $a \leq b \leq 3a$ である請求項21乃至23のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項25】 前記カーボンブラックの平均一次粒子径が $25 \sim 55 \text{nm}$ である請求項21乃至24のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項26】 前記カーボンブラックのDBP吸油量が $30 \sim 100 \text{ml}/100\text{g}$ である請求項21乃至25のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項27】 前記カーボンブラックのDBP吸油量

が30〜70ml/100gであることを特徴とする請求項21乃至25のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項28】 前記ブラックトナーは、4 μ m以下の粒径のトナー粒子を20個数%以下含有し、かつ、10.1 μ m以上のトナー粒子を2.0体積%以下含有している請求項21乃至27のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項29】 該画像形成方法は、該現像工程後に該トナー画像を中間転写体を介してまたは介さずに転写材に転写する転写工程をさらに有しており、該潜像担持体の進行方向において、順に(I)帯電工程における該潜像担持体の帯電部、(II)現像工程における該潜像担持体の現像部、(III)転写工程における該トナー画像の転写部が位置しており、該転写工程後の該潜像担持体表面に残留する該トナーを該潜像担持体表面に接触して除去するためのクリーニング手段が該転写部と該帯電部との間及び該帯電部と該現像部との間にはいずれもなく、該転写工程後の該潜像担持体表面に残留する該トナーの除去は、該現像工程において該現像装置が兼ねて行う請求項21乃至28のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項30】 前記帯電部材が、導電性繊維あるいは導電性磁性粒子を有する請求項21乃至29のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項31】 前記接触帯電手段が、導電性磁性粒子を磁気拘束した磁気ブラシ帯電器である請求項21乃至29のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項32】 前記導電性磁性粒子の重量平均粒径が、5〜45 μ mである請求項30又は31に記載の画像形成方法。

【請求項33】 該潜像担持体の表面の移動方向に対して、該現像剤担持体の表面の移動方向は、カウンター方向である請求項21乃至32のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項34】 該潜像担持体は、円筒形状であり、直径 d_1 を有しており、該現像剤担持体は、円筒形状であり、直径 d_2 を有しており、該直径 d_1 と該直径 d_2 との比(d_1/d_2)は、1.0〜3.0である請求項21乃至33のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項35】 該直径 d_1 と該直径 d_2 との比(d_1/d_2)が1.0〜2.2である請求項21乃至33のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項36】 前記トナー画像は、該ブラックトナー及び有彩色のカラートナーを有するカラートナー画像である請求項21乃至35のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項37】 前記トナー画像は、該ブラックトナー、シアントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーを有するフルカラートナー画像である請求項21乃至35のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項38】 該トナー粒子が、重合法によって製造されたトナー粒子である請求項21乃至37のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法あるいは静電印刷法などにおいて、電気的潜像の形成及び現像を行う画像形成方法に関し、とりわけ、接触帯電手段によって帯電後、潜像形成及び該潜像形成の現像を行う画像形成方法において、長期にわたって注入帯電性及び現像性の安定した画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、帯電手段及び画像露光手段により感光体上に静電的潜像を形成し、ついで該潜像をトナーで現像を行って可視像(トナー画像)とし、紙などの転写材にトナー画像を転写した後、熱及び/又は圧力により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。この際、転写材上に転写されずに感光体上に残ったトナーはクリーニング工程により感光体上より除去される。

【0003】近年、電子写真感光体の光導電性物質として種々の有機光導電物質が開発され、特に電荷発生層と電荷輸送層を積層した機能分離型のものが実用化され、複写機やプリンターやファクシミリなどに搭載されている。このような電子写真装置での帯電手段としては、コロナ放電を利用した手段が用いられていたが、多量のオゾンが発生することからフィルタを具備する必要性があり、装置の大型化またはランニングコストのアップの問題点があった。

【0004】このような問題点を解決するための技術として、ローラまたはブレードなどの帯電部材を感光体表面に当接させることにより、その接触部分近傍に狭い空間を形成し所謂パッシェンの法則で解釈できるような放電を形成することによりオゾン発生を極力抑えた帯電方法が開発され、この中でも特に帯電部材として帯電ローラを用いたローラ帯電方式が、帯電の安定性という点から好ましく用いられている。

【0005】この帯電は帯電部材から被帯電体への放電によって行われるため、ある閾値電圧以上の電圧を印加することにより帯電が開始される。例えば感光層の厚さが約25 μ mの有機光導電性物質を含有する感光体に対して帯電ローラを当接させた場合には、約640V以上の電圧を印加すれば感光体の表面電位が上昇し始め、それ以降は印加電圧に対して傾き1で線形に感光体表面電位が増加する。以後この閾値電圧を帯電開始電圧 V_{th} と定義する。つまり、感光体表面電位 V_d を得るためには帯電ローラには $V_d + V_{th}$ という必要とされる以上のDC電圧が必要となる。さらに、環境変動などによって帯電ローラの抵抗値が変動するため、感光体の電位を

所望の値にすることが難しかった。

【0006】このため、異なる帯電の均一化を図るために特開昭63-149669号公報に開示されるように、所望のVdに相当するDC電圧に $2 \times V_{th}$ 以上のピーク間電圧を持つAC電圧を重ねた電圧を接触帯電ローラに印加するDC+AC帯電方式が用いられる。これは、ACによる電位のならし効果を目的としたものであり、被帯電体の電位はAC電圧のピークの中央であるVdに収束し、環境変動の如き外乱には影響されにくい。

【0007】しかしながら、このような帯電方法においても、その本質的な帯電機構は、帯電部材から感光体への放電現象を用いているため、先に述べたように帯電に必要とされる電圧は感光体表面電位以上の値が必要とされる。さらに、AC電圧の電界に起因する帯電部材と感光体の振動及び騒音（以下AC帯電音と称す）の発生、及び、放電による感光体表面の劣化などが顕著になり、新たな問題点となっていた。

【0008】特開昭61-57958号公報に開示されるように、導電性保護膜を有する感光体を、導電性微粒子を用いて帯電する画像形成方法がある。この公報には、感光体として $10^7 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗を有する半導電性保護膜を有する感光体を用い、この感光体を $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の抵抗を有する導電性微粒子を用いて帯電することにより、感光層中に電荷が注入することなく、感光体をムラなく均一に帯電することができ、良好な画像再現を行うことができる旨記載されている。この方法によれば、AC帯電における問題であった振動、騒音は防止できるが、帯電効率は充分ではなく、加えて、転写残トナーを帯電部材である導電性微粒子がかき取るなどによって帯電部材にトナーが付着し、その結果多数枚耐久によって帯電特性の変化が起こる。

【0009】より帯電効率の良い帯電方法としては、感光体へ電荷を直接注入する所謂注入帯電が知られている。

【0010】この帯電ローラ、帯電繊維ブラシ、帯電磁気ブラシなどの接触帯電部材に電圧を印加し、感光体表面にあるトラップ準位に電荷を注入する注入帯電を行う方法は、Japan Hardcopy 92年論文集P287の「導電性ローラを用いた接触帯電特性」などに記載があるが、これらの方法は、暗所絶縁性の感光体に対して、電圧を印加した低抵抗の帯電部材で注入帯電を行う方法であり、帯電部材の抵抗値が十分に低く、更に帯電部材に導電性を持たせる材質（導電フィラーなど）が表面に十分に露出していることが条件になっていた。このため、前記の文献においても帯電部材としてはアルミ箔や、高温環境下で十分抵抗値が下がったイオン導電性の帯電部材が好ましいとされている。本発明者らの検討によれば感光体に対して十分な電荷注入が可能な帯電部材の抵抗値は $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、これ以上

上では印加電圧と帯電の間に差が生じ始め帯電電位の収束性に問題が生じることがわかっている。

【0011】しかしながら、このような抵抗値の低い帯電部材を実際に使用すると感光体表面に生じたキズ、ピンホールに対して帯電部材から過大なリーク電流が流れ込み、周辺の帯電不良や、ピンホールの拡大、帯電部材の通電破壊が生じ易い。

【0012】これを防止するためには帯電部材の抵抗値を $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度以上にすることがあるが、この抵抗値の帯電部材では先に述べたように感光体への電荷注入性が低下し、帯電が十分に行われないという矛盾が生じてしまう。

【0013】そこで、接触方式の帯電装置もしくは該帯電装置を用いた画像形成方法について上記のような問題点を解消する、即ち、低抵抗の帯電部材では防止することのできなかった感光体上のピンホールリークという背反した特性を両立させることが望まれていた。

【0014】上述のように、感光体に接触させた帯電部材を用いる画像形成方法においては、帯電部材の汚れ（スベント）による帯電不良により画像欠陥を生じ易く、耐久性に問題が生じる傾向にあり、感光体への電荷注入による帯電においても、帯電部材の汚れによる帯電不良の影響を防止することが多数枚プリントを可能にするため急務であった。

【0015】そこで、本発明者らが、電荷注入による帯電に用いられる感光体の如き潜像担持体の表面層および、接触帯電部材について、鋭意検討した結果、接触帯電部材の抵抗(B)を $10^4 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 、潜像担持体の表面層の抵抗(A)を $10^8 \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ にしたとき、十分な帯電性が得られることから、好ましいことを見出した。

【0016】しかしながら、いわゆるブラックトナーの着色剤として使用されているカーボンブラックの如き導電性のものが、トナー表面に多く偏在したり、遊離したりしていると、感光体上の潜像電荷が乱されたり、あるいは、転写時に転写電界がトナー表面を介して感光体にリークしたりして、十分な画像が得られないことが判明した。このように転写不良が起きると、特に転写部と帯電部との間に転写残トナーを除去するためのクリーニング手段を有さないクリーナーレスシステムの場合に顕著である。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した画像形成方法を提供することにある。

【0018】すなわち、本発明の目的は、多数枚の連続プリントを行っても、画像濃度の変化、および、ライン再現性の低下の生じない画像形成方法を提供することにある。

【0019】本発明の目的は、鮮明な画像特性を有し、

かつ、ハーフトーンのガサツキのない画像形成方法を提供することにある。

【0020】本発明の目的は、環境によらず画像濃度が安定かつカブリのない耐久安定性にすぐれた画像形成方法を提供することにある。

【0021】本発明の目的は、鮮明な画像特性を有し、且つ、耐久安定性に優れた画像形成方法を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明は、静電潜像を担持するための潜像担持体に接触帯電手段を接触させて該潜像担持体を帯電する帯電工程、帯電された該潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程、トナー粒子を有するトナー及び磁性キャリアを有する二成分系現像剤を保有する現像容器及び該現像容器に保有されている該二成分系現像剤を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体を有する現像装置を用いて、現像領域で該潜像担持体に担持されている該静電潜像を該二成分系現像剤のトナーで現像しトナー画像を形成する現像工程を有する画像形成方法において、該潜像担持体の表面層は、体積抵抗値(A)が $10^8 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、該トナーが、少なくとも結着樹脂とカーボンブラックを含有し、

①該トナーの重量平均粒径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、②該カーボンブラックの平均一次粒子径が $13 \sim 60 \text{nm}$ であり、かつ、トナー中の分散状態において、一次粒子が10個未満の凝集塊の粒子数をa、10個以上の凝集塊の粒子数をbとしたとき $a \leq b$ であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0023】また、本発明は、静電潜像を担持するための潜像担持体に接触帯電手段を接触させて該潜像担持体を帯電する帯電工程、帯電された該潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程、トナー粒子を有する一成分系現像剤を保有する現像容器及び該現像容器に保有されている該一成分系現像剤を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体を有する現像装置を用いて、現像領域で該潜像担持体に担持されている該静電潜像を該潜像担持体の表面に少なくとも該現像剤担持体に担持されている一成分系現像剤の現像剤層を接触させて現像し現像剤画像を形成する現像工程を有する画像形成方法において、該潜像担持体の表面層は、体積抵抗値(A)が $10^8 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、該トナーが、少なくとも結着樹脂とカーボンブラックを含有し、

①該トナーの重量平均粒径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、②該カーボンブラックの平均一次粒子径が $13 \sim 60 \text{nm}$ であり、かつ、トナー中の分散状態において、一次粒子が10個未満の凝集塊の粒子数をa、10個以上の凝集塊の粒子数をbとしたとき $a \leq b$ であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0024】本発明者は鋭意検討の結果、特定の物性の

カーボンブラックと特定のアゾ系金属化合物を組合せることによりカーボンブラックの分散状態を良好にコントロールでき、トナー表面へのカーボンブラックの偏在あるいは遊離を抑制でき、本発明の如き、 $10^8 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ と比較的低い抵抗値にコントロールされた表面層を有する潜像担持体を使用した際も、トナー表面を介しての潜像電荷のリークがなく、さらに転写電界を受けた際の電界のリークが発生せず、細線再現性に優れ、また、ベタ画像の濃度安定性に優れた画像が達成されることを見出したのである。

【0025】特開平7-064337号公報にもDBP吸油量の小さいカーボンブラックと特定の構造を有する鉄化合物の組合せの記載はあるが、トナーの帯電安定化の効果は認められるものの、本発明の如き比較的低い抵抗値にコントロールされた表面層を有する潜像担持体と組合せた場合、必ずしも満足のいくものではなかった。この傾向は、トナーを重合法トナーとした場合より顕著になってしまう。

【0026】

【発明の実施の形態】従来、カーボンブラックは他の顔料と比較して分散しがたい材料であり、特に重合法トナーに適用した場合、重合性単量体中で十分な剪断力がかからないことから均一な分散が非常に困難であった。この課題に対して、本発明者は、特定のアゾ系金属化合物と吸油量の小さいカーボンブラックを、好ましくは固体ワックス存在下で組合せることで解決したのである。

【0027】本発明に用いられるカーボンブラックのように吸油量が小さいカーボンブラックは、分散が難しく、着色力向上とトナーの帯電特性の両立が難しく、電子写真用トナーにはあまり使用されなかった。

【0028】しかしながら、本発明者は、特定のアゾ系金属化合物を分散剤に使用した場合、特に、固体ワックス存在下で、従来使用されていたカーボンブラックよりもはるかに粒子中での分散性が向上し、なおかつ、トナー表面に存在しにくくなり、逆に従来のカーボンブラックを含有するトナーよりも帯電特性に優れることを見出したのである。

【0029】懸濁重合トナーを製造する際には、顔料を十分に分散させるために、使用する重合性単量体中に少なくとも前記の特定なカーボンブラックと、前記の特定なアゾ系鉄化合物を前分散するマスターバッチ工程を行うと、カーボンブラックを重合性単量体に対して、より高濃度で分散することができるため、分散液に剪断力がより掛け易くなり、カーボンブラックの分散効果が大きくなることから、特に好ましい。このとき、カーボンブラックの吸油量が $30 \sim 100 \text{ml} / 100 \text{g}$ にすると、この効果はより顕著である。

【0030】吸油量が $100 \text{ml} / 100 \text{g}$ を超えるとカーボンブラックがトナー表面に存在しやすくなり、特に、高温下でのトナーの転写性向上と、トナーの着色力

向上が困難になる。一方、吸油量が30ml/100g未満の場合には、トナー粒子中のカーボンブラックの分散性が充分ではなく、着色力の低下やトナーの帯電量の低下が生じやすくなる。

【0031】このカーボンブラックの吸油量は、好ましくは30~70ml/100g、さらに好ましくは35~55ml/100gであることが良い。

【0032】本発明に用いられるカーボンブラックは、平均一次粒子径が13~60nm、好ましくは25~55nm、さらに好ましくは25~45nmであることが良い。

【0033】カーボンブラックの平均一次粒子径が13nmよりも小さい場合には、本発明が用いる特定のアゾ系金属化合物、さらには固体ワックスを組合せたとしても均一な分散が困難であり、使いこなすのが難しく、さらに非常に微細なため、トナー表面から遊離しやすくなる。一方、平均一次粒子径が60nmより大きい場合は、良好に分散してもトナーの着色力が低くなりすぎ、着色力をあげるために、多量に使用すると、トナーの帯電が低下してしまい使用に適さない。

【0034】本発明においては、カーボンブラックのトナー中の分散状態において、一次粒子が10個未満の凝集塊の粒子数をa、10個以上の凝集塊の粒子数をbとしたとき $a \leq b$ 、好ましくは $a \leq b \leq 3a$ であることも一つの特徴である。 $a > b$ であるとトナーの導電性が高まり、高温下での帯電が不安定となり、カブリ、トナー飛散等が生じやすくなる。

【0035】本発明者らの検討によると、トナー粒子の重量に対し、前記カーボンブラックの含有量A[w t %]と、前記アゾ系金属錯体化合物の含有量B[w t %]が、好ましくは下記関係

$$3 \leq A/B \leq 40$$

を満たすことが良く、さらに好ましくは、下記関係

$$3 \leq A/B \leq 30$$

を満たすことが良い。

【0036】カーボンブラックに対してアゾ系金属化合物が少なすぎると、固体ワックス存在下でも分散状態が不安定で着色力が低下しやすい。さらにトナー表面にカーボンブラックが遊離しやすくなる。

【0037】カーボンブラックに対してアゾ系金属化合物が多すぎると、アゾ系金属化合物が二次凝集を起こし易く、分散性が低下するとともに、この二次凝集体が重合阻害を起こし易く、トナー粒子として取り出すのが困難となる。

【0038】本発明において、トナー粒子の重量に対するカーボンブラックの含有量A[重量%]が、好ましくは2~20重量%、より好ましくは3~15重量%、さらに好ましくは5~13重量%であることが、高画像濃度とトナーの帯電安定性、カーボンブラックの均一分散性の点で良い。

【0039】カーボンブラックの含有量Aが2重量%未満の場合には、トナーとしての着色力が低く、高画像濃度が達成できず、20重量%を超える場合には、本発明の長鎖分岐構造を有する固体ワックスを使用しても、カーボンブラックの内包化が達成されず、結果として、カブリ、トナー飛散の抑制等が悪化してしまう。

【0040】本発明において、トナー粒子の重量に対するアゾ系金属化合物の含有量B[重量%]が、好ましくは0.1~3.0重量%、より好ましくは0.3~2.0重量%、さらに好ましくは0.5~1.5重量%であることが分散液粘度を適正状態に維持して、カーボンブラックの均一分散性を向上させる点で良い。

【0041】アゾ系金属化合物の含有量Bが0.1重量%未満の場合には、分散液粘度が上がらずに、カーボンブラックの分散性向上効果が発揮されず、3.0重量%を超える場合には、逆に分散液粘度が低下してしまい、やはり、カーボンブラックの分散性向上効果が消失してしまう。

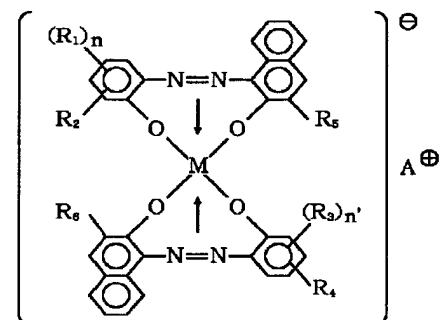
【0042】前述のように、本発明者は、通常使用されなかった吸油量が小さいカーボンブラックを、長鎖分岐構造を有する固体ワックス存在下で特定のアゾ系金属化合物と併用することで、従来のカーボンブラックを使用した懸濁重合トナーよりも優れた電子写真特性を得ることに成功したのである。

【0043】本発明で使用するアゾ系金属化合物は、下記式(1)で示す構造を有している。

【0044】

【化5】

一般式(1)

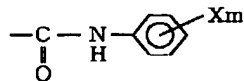


[Mは金属元素を示す。R₁及びR₃は、水素原子、C₁~₁₈のアルキル基、C₂~₁₈のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C₁~₁₈のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R₁及びR₃は同じ或いは異なっており、n及びn'は1~3の整数を示し、R₂及びR₄は、水素原子又はニトロ基を示し、R₂及びR₄は同じ或いは異なっており、R₅及びR₆は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、アニリド基、C₁~₁₈のアルキル基、アルケニル基、アルアルキル基、アルコキシ基、アリアル

基、カルボキシエステル基又は

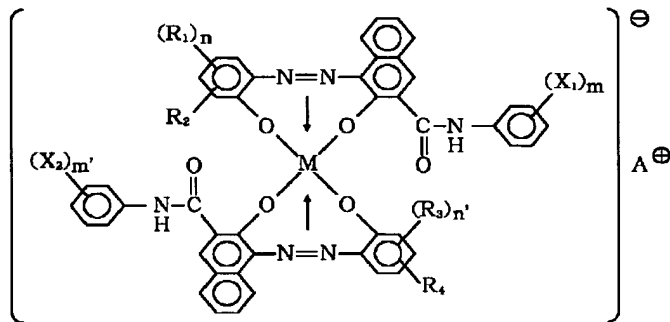
【0045】

【化6】



を示し、Xは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、mは1～3の整数を示し、R₅及びR₆は、同一或いは異なっており、

一般式(2)



〔Mは金属元素を示す。X₁及びX₂は、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、X₁及びX₂は同じ或いは異なっており、m及びm'は1～3の整数を示し、R₁及びR₃は、水素原子、C₁～₁₈のアルキル基、C₂～₁₈のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C₁～₁₈のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R₁及びR₃は同じ或いは異なっており、n及びn'は1～3の整数を示し、R₂及びR₄は水素原子又はニトロ基を示し、A⁺は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。〕

【0048】前記アゾ系金属化合物はトナーにおいて負荷電制御剤としても用いられる。このアゾ系鉄化合物は公知の手段により合成できる。

A⁺は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。〕

【0046】上記一般式(1)で示される化合物において、特に下記一般式(2)の鉄化合物が、本発明の重合性単量体中への分散性及び水系媒体中でトナー表面へ存在しやすく、トナー粒度分布がシャープになる点で好ましい。

【0047】

【化7】

【0049】本発明者の検討によれば、上記の一般式(1)で示されるアゾ系金属化合物が、重合性単量体中で特定なカーボンブラックの分散性を向上させるメカニズムは以下の通りであると考えている。

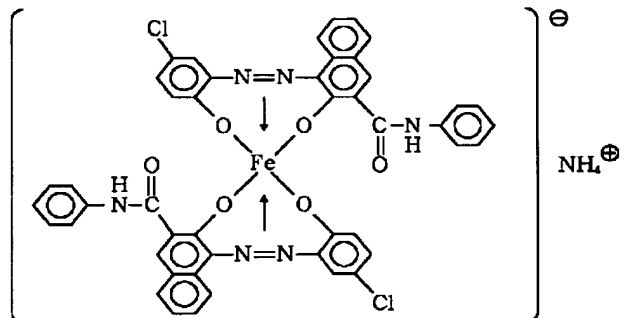
【0050】すなわち、本発明のアゾ系金属化合物は、重合性単量体に対して適度な濡れ性を有しており、発泡等の問題もないためにカーボンブラックの分散液粘度が安定にコントロールできるために、カーボンブラックを分散させるための製造ラチチュードが広く、短時間で均一な分散状態が達成される。

【0051】前記一般式(2)のアゾ系金属錯体化合物の代表的な具体例としては、次のような化合物が挙げられる。

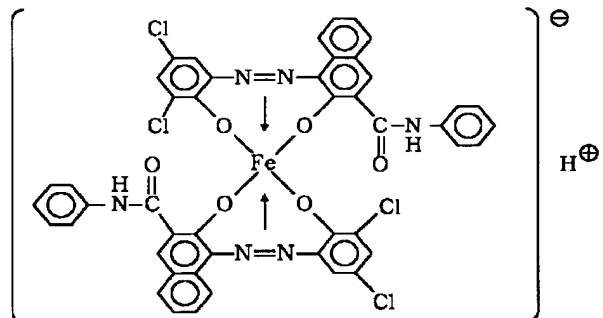
【0052】

【化8】

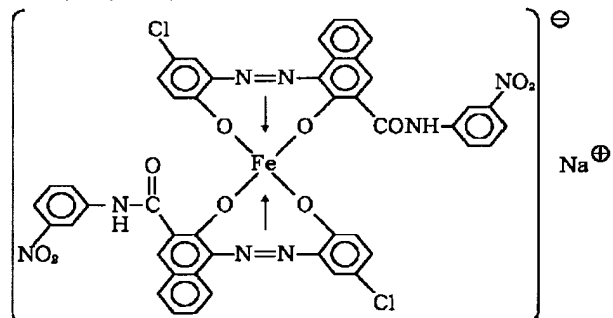
アゾ系鉄錯体化合物 (1)



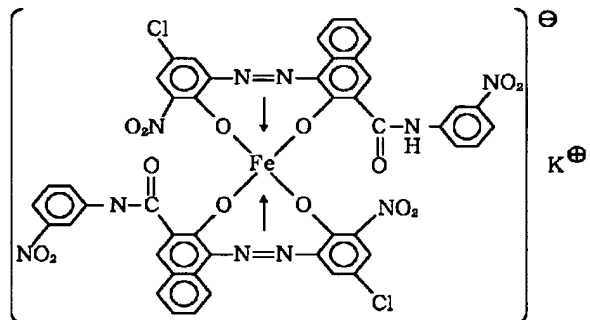
アゾ系鉄錯体化合物 (2)



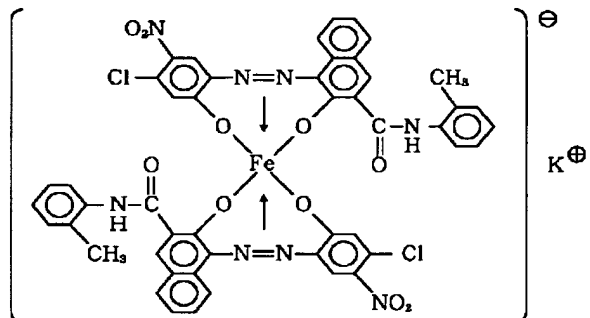
アゾ系鉄錯体化合物 (3)



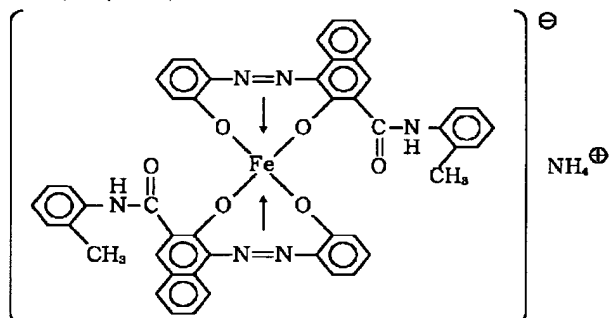
アゾ系鉄錯体化合物 (4)



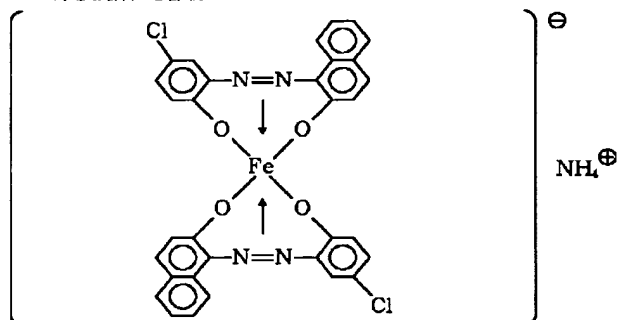
アゾ系鉄錯体化合物 (5)



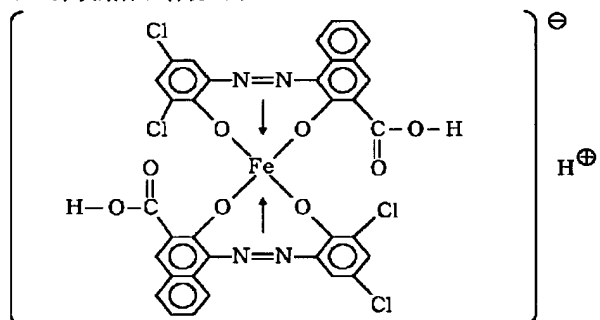
アゾ系鉄錯体化合物 (6)



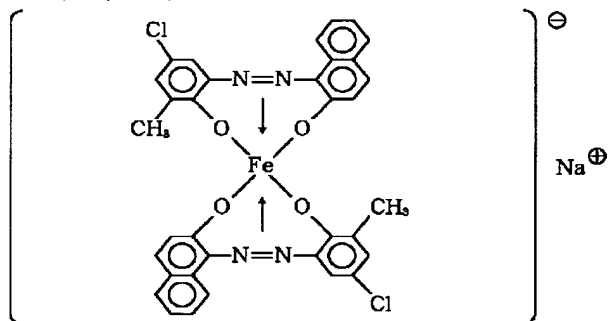
アゾ系鉄錯体化合物 (7)



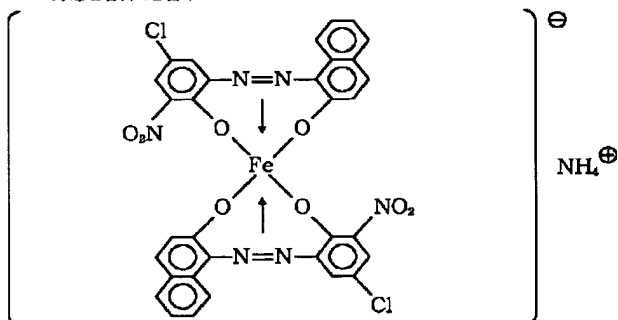
アゾ系鉄錯体化合物 (8)



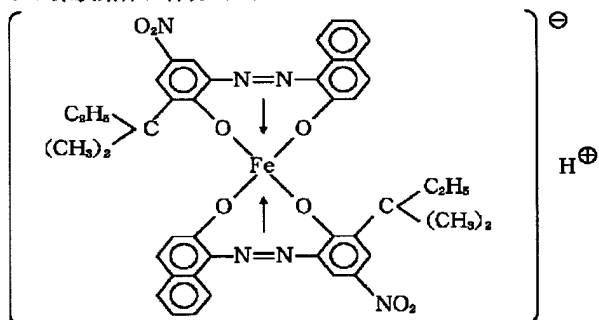
アゾ系鉄錯体化合物 (9)



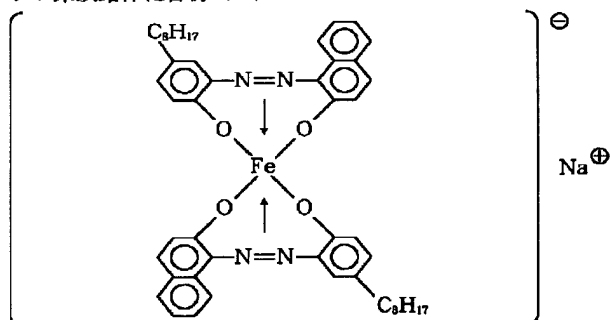
アゾ系鉄錯体化合物 (10)



アゾ系鉄錯体化合物 (11)



アゾ系鉄錯体化合物 (12)



【0056】本発明において、トナー粒子の重量に対する固体ワックスの含有量は、好ましくは0.1～5.0重量%、より好ましくは0.3～3.0重量%、さらに好ましくは0.3～2.0重量%がカーボンブラックの分散状態を安定化させ、内包化を徹底させる点で良い。

【0057】含有量が0.1重量%未満の場合にはカーボンブラックの内包化が不十分で、帯電不良を起こしやすく、カブリやトナー飛散が生じやすくなる。一方、含有量が5重量%を超えるとトナーとしての流動性が悪化し、結果として耐久によりカブリやトナー飛散が発生しやすくなる。

【0058】本発明に用いるトナーには必要に応じてトナーの特性を損ねない範囲で添加剤を混合しても良いが、そのような添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、あるいは定着助剤（例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなど）、シリカ粒子、シリコーン樹脂粒

子、アルミナ粒子、有機樹脂粒子の如き転写助剤があげられる。

【0059】本発明に用いるトナー粒子の製造にあたっては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によって得る方法；結着樹脂溶液中に着色剤の如きトナー原料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法；及び結着樹脂を構成し得る重合性単量体に所定材料を混合した後、この懸濁液を重合させることによりトナー粒子を得る重合トナー製造方法；が適用できる。

【0060】その中でも、クリーナーシステムを用いた場合に要求される高い転写効率を達成できる粒径に近いトナー粒子を製造することができ、かつ着色剤を含有していないフリーシユルの生成が生じ難い点で、トナー粒子を重合トナー製造方法で製造することが好ましい。

【0061】本発明において、トナー粒子の重量平均粒

径 (D_4) は、 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $4 \sim 9 \mu\text{m}$ であることが高画像濃度と高画質化の両立の点で良い。

【0062】トナー粒子の重量平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 未満の場合には、トナー飛散、カブリ等の欠陥を生じ、 $10 \mu\text{m}$ を超える場合には、微小ドットの再現性の低下あるいは、転写時の飛び散り等が生じ高画質化の妨げとなる。

【0063】さらに、本発明においては、好ましくは重合法によりトナー粒子を製造するが、この重合過程で、カーボンブラックは前述の通り重合阻害を生じさせ難いことから、生成されるトナー粒子も超微粉やトナー粒子同士の凝集した粗粉の含有割合が少なく、シャープな粒度分布を有しているものである。

【0064】このトナー粒子の粒度分布として $4 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が 20 個数%以下、好ましくは $5 \sim 15$ 個数%、 $12.7 \mu\text{m}$ 以上のトナー粒子が 1.5 体積%以下、好ましくは 0.1~1.3 体積%であることが、トナーの帯電が均一化して好ましい。

【0065】 $4 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が 20 個数%より多いと、特に、本発明の一例であるクリーナーレスシステムに適用した場合、トナーリユースによってカブリが発生しやすくなる。

【0066】一方、 $12.7 \mu\text{m}$ 以上のトナー粒子が 1.5 体積%より多いと、特に、本発明の一例である中間転写体のシステムに適用した場合、飛び散りが発生しやすくなる。

【0067】さらに、本発明において、トナー粒子中のカーボンブラックの分散状態は、トナー断面を透過型顕微鏡で観察した際に、カーボンブラックは、結着樹脂中にトナー中央部の方に多く存在し、トナー表層にはあまり存在しないことが望ましい。

【0068】本発明において、非磁性トナー及び非磁性トナー粒子とは、飽和磁化が $20 \text{Am}^2/\text{kg}$ 以下のトナー及びトナー粒子をいう。

【0069】本発明において、非磁性トナーの体積固有抵抗値は、好ましくは $10^{10} \sim 10^{16} \Omega \text{cm}$ 、より好ましくは $10^{12} \sim 10^{16} \Omega \text{cm}$ 、さらに好ましくは $10^{13} \sim 10^{16} \Omega \text{cm}$ であることが長期にわたって、トナーの帯電を安定化させる点で良い。

【0070】非磁性トナーの体積抵抗値が $10^{10} \Omega \text{cm}$ 未満の場合には、特に高湿下においてトナーの帯電が低下しやすく、 $10^{16} \Omega \text{cm}$ を超える場合には、特に低湿下で画像面積比率が 2% 以下のオリジナル原稿を連続プリントした際、画像濃度が低下しやすくなって好ましくない。

【0071】本発明においては、前記トナーを形成する際、使用する重合性単量体中に前記カーボンブラックと前記アゾ系金属化合物を前分散するマスターバッチ工程における分散液において、特にカーボンブラックの分散性向上の効果が著しい。これは、重合性単量体に対して、カーボンブラックがより高濃度で分散するために粘

度が大きくでき、分散効果が大きいためである。さらに、固体ワックスの存在で第2の重合性単量体に希釈しても、カーボンブラックの再凝集が起こりにくい。

【0072】本発明のトナーに用いられる重合性単量体としては、スチレン、 α (m -, p -) -メチルスチレン、 m (p -) -エチルスチレンの如きスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き(メタ)アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン；イソプレン；シクロヘキセン；(メタ)アクリロニトリル；アクリル酸アミドが好ましい。これらは、単独または混合して用いられる。混合して用いる場合には、出版物ポリマーハンドブック第2版 I I I - P 139~192 (John Wiley & Sons 社製) に記載の理論ガラス温度 (T_g) が、 $40 \sim 75^\circ\text{C}$ を示すように単量体を適宜組み合わせ用いる。理論ガラス転移温度が 40°C 未満の場合には、トナーの保存安定性や現像剤の耐久安定性の面から好ましくなく、 75°C を超える場合は定着点の上昇をもたらす、特にフルカラートナーの場合においては各色トナーの混色が不十分となり色再現性に乏しく、更に OHP 画像の透明性を著しく低下させ高画質の面から好ましくない。

【0073】本発明において、トナーの樹脂成分の GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) による分子量分布において、重量平均分子量 (M_w) が、好ましくは $5,000 \sim 1,000,000$ 、より好ましくは $7,000 \sim 500,000$ であることが良く、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が、好ましくは $2 \sim 100$ 、より好ましくは $3 \sim 50$ であることが定着ラチチュードが広く、トナー帯電付与部材の汚染防止の点で良い。

【0074】トナーの樹脂成分の重量平均分子量 (M_w) が $5,000$ 未満の場合には、高温側の非オフセット領域が狭くなると同時に、トナーの帯電付与部材の汚染が生じやすく、トナーの帯電不良が生じやすい。 $1,000,000$ を超える場合には、定着性が悪化してしまう。

【0075】さらに、トナーの樹脂成分の M_w/M_n が 2 未満の場合には、定着可能温度領域が極端に狭くなり、 100 を超える場合には、フルカラー画像に適用した場合、ブラック画像が沈んだ感じで違和感が生じ、好ましくない。

【0076】本発明に用いられるアゾ系金属化合物は、荷電制御剤としての機能も有しているが、さらに別の荷電制御剤を併用しても良い。この併用しても良い荷電制

御剤としては、公知のものが利用できる。具体的化合物としては、ネガ系としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の金属化合物、スルホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーン等が挙げられ、ポジ系として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。

【0077】本発明において、熱定着時の定着部材に対する離型性をよくする目的で、トナー粒子中にさらに炭化水素系化合物である固体ワックス成分を、離型剤の機能を兼ねて用いることが好ましい。本発明に離型剤として好ましく用いられるワックス成分としては、エステルワックス及びこれらの変性物（例えば、酸化物やグラフト処理物）、高級脂肪酸及びその金属塩、アミドワックスがあげられる。これらワックス類は環球法（JIS K 2531）による軟化点が40～130℃、好ましくは50～120℃を有するものが良い。このワックス成分の軟化点が40℃未満の場合にはトナーの耐ブロッキング性及び保形性が不十分であり、130℃を超える場合には離型性の効果が不十分となる。

【0078】本発明においては、長鎖アルキル基を有するエステルワックスが好ましく使用でき具体的には、下記の一般式を満足するエステルワックスが好適である。

【0079】

【化12】



〔上記式中、 R_1 及び R_2 は炭素数15～45を有する炭化水素基を夫々示す〕

【0080】更に、本発明においては、上記式で示されるエステル化合物を含有し、且つ、トータルの炭素数が同一であるエステル化合物が50～95重量%の範囲で含有されているエステルワックスからなるワックス組成物を使用することが、特に好ましい。

【0081】本発明においては、トータルの炭素数が同一のエステル化合物の含有量を、下記に説明するガスクロマトグラフィー法（GC法）によって測定した。

【0082】本発明においては、GC-17A（島津製作所製）を用いてガスクロマトグラムを測定した。その際、予めトルエンに1重量%の濃度で溶解させた溶液を測定試料とし、その1マイクロリットルをオンカラムインジェクターを備えたGC装置に注入する。カラムは、0.5mm径×10m長のUltra Alloy-1（HT）を用いた。カラムは、初期温度を40℃とし、そこから40℃/min. の昇温スピードで200℃まで昇温させ、更に15℃/min. で350℃まで昇温させ、次いで7℃/min. の昇温スピードで450℃まで昇温させた。キャリアガスは、Heガスを50kPaの圧力条件で流した。化合物種の同定をする場合には、別途炭素数が既知のアルカンを注入し、上記と同一

の流出時間で測定し、得られたガスクロマトグラム同士を比較することや、ガス化成分をマススペクトマトグラフイーへと導入すること等の方法で構造を同定した。また、炭素数が同一のエステル化合物の含有量は、クロマトグラムの総ピーク面積に対する各ピーク面積の比を求めることで、夫々を算出した。

【0083】本発明において、長鎖アルキル基を有するエステルワックスとして特に好ましく用いられるエステルワックスは、高級アルコール成分と同じく、高級カルボン酸成分から合成されるのが一般的である。これら高級アルコールや高級カルボン酸成分は、通常天然物から得られることが多く、一般的には、偶数の炭素数を有する混合物から構成されている。これら混合物をそのままエステル化した場合は、目的とするエステル化合物の他に各種の類似構造物を持つ副生成物が副生するため、トナーの各特性に悪影響を及ぼし易い。このため、本発明においては、原材料や生成物を溶剤抽出や減圧蒸留操作を用いて精製することによって得られるエステルワックスを使用することが好ましい。

【0084】また、上記したガスクロマトグラフィー法による測定において、トータルの炭素数が同一のエステル化合物の含有量が50重量%未満のものは、複雑な結晶多形や凝固点降下を生じるため、トナー中に含有させた場合には、主としてトナーの耐ブロッキング特性や現像特性に弊害を及ぼす原因の1つとなり易い。更に、本発明において、上記したようなエステル化合物を使用した場合には、所定のトナーの流動性が得られにくく、また、キャリア粒子や感光体表面にエステルワックスに起因するフィルミングが生じ易いので、トナーの摩擦帯電量が低下し、十分な摩擦帯電量を継続して得ることが困難となる。

【0085】従って、本発明においては、エステルワックス中に、トータルの炭素数が同一のエステル化合物が、好ましくは55～95重量%、さらに好ましくは60～95重量%の範囲で含まれているものを使用するとよい。更に、本発明においては、エステルワックス中に一番多く含有されているトータルの炭素数が同一のエステル化合物と、トータルの炭素数が該炭素数に対して±2の範囲にあるエステル化合物を含めたエステル化合物の総含有量が、好ましくは80～95重量%、より好ましくは90～95重量%であるものを使用するとよい。

【0086】本発明においてのトナーを構成する際に最も好ましいエステルワックスは、下記の一般式で表される特に一達の炭素数が44であるエステル化合物が、エステルワックス中に50～95重量%程度含まれているものである。

【0087】

【化13】



〔式中、 R_1' 及び R_2' は炭素数 15～45 の直鎖状長鎖のアルキル基を示す〕

【0088】更に、上記式で表されるエステル化合物の R_1' 及び R_2' が、飽和炭素水素基、より好ましくはアルキル基、さらに好ましくは直鎖状のアルキル基である化合物であることが好ましい。特に、 R_1' が炭素数 1

5～45 の直鎖状のアルキル基であり、 R_2' が炭素数 16～44 の直鎖状のアルキル基であるエステル化合物が好ましい。このようなものとしては、具体的には、例えば、以下のエステル化合物が挙げられる。

【0089】

【化 14】

	総炭素数
(1) $\cdots CH_3-(CH_2)_{16}COO-(CH_2)_{17}CH_3$	36
(2) $\cdots CH_3-(CH_2)_{18}COO-(CH_2)_{17}CH_3$	38
(3) $\cdots CH_3-(CH_2)_{16}COO-(CH_2)_{19}CH_3$	38
(4) $\cdots CH_3-(CH_2)_{18}COO-(CH_2)_{19}CH_3$	40
(5) $\cdots CH_3-(CH_2)_{20}COO-(CH_2)_{17}CH_3$	40
(6) $\cdots CH_3-(CH_2)_{16}COO-(CH_2)_{21}CH_3$	40
(7) $\cdots CH_3-(CH_2)_{22}COO-(CH_2)_{17}CH_3$	42
(8) $\cdots CH_3-(CH_2)_{18}COO-(CH_2)_{21}CH_3$	42
(9) $\cdots CH_3-(CH_2)_{20}COO-(CH_2)_{19}CH_3$	42
(10) $\cdots CH_3-(CH_2)_{22}COO-(CH_2)_{19}CH_3$	44
(11) $\cdots CH_3-(CH_2)_{22}COO-(CH_2)_{19}CH_3$	44
(12) $\cdots CH_3-(CH_2)_{20}COO-(CH_2)_{21}CH_3$	44
(13) $\cdots CH_3-(CH_2)_{22}COO-(CH_2)_{21}CH_3$	46
(14) $\cdots CH_3-(CH_2)_{14}COO-(CH_2)_{49}CH_3$	60
(15) $\cdots CH_3-(CH_2)_{27}COO-(CH_2)_{20}CH_3$	50
(16) $\cdots CH_3-(CH_2)_{48}COO-(CH_2)_{22}CH_3$	68

【0090】本発明のトナーにおいて使用する上記のようなエステル化合物を有するエステルワックスとしては、ASTM D3418-8 に準じて吸熱曲線を測定した場合に、該吸熱曲線の主体極大ピーク（メインピーク）値の温度（以下、「融点」と呼ぶ）が、40～90℃、より好ましくは 55～85℃ の範囲にあるものが、トナーの低温定着性、耐オフセット性の向上を図る上で好ましい。

【0091】即ち、融点が 40℃ 未満であるエステルワックスは、エステルワックスの自己凝集力が弱い、結果として、トナーの耐高温オフセット性を低下させる傾向がある。一方、融点が 90℃ を超えるエステルワックスは、直接重合方法によりトナー粒子を得る場合には水系媒体中で良好に造粒及び重合を行うため、融点が高いと造粒中にエステルワックスが析出してきてしまい、粒度分布のシャープな造粒が困難になる傾向がある。

【0092】本発明において、ASTM D3418-8 に準ずる測定は、パーキンエルマー社製 DSC-7 を用いて行った。装置検出部の温度補正は、インジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いた。サンプルは、アルミニウム製パンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度 10℃/min. で測定を行った。

【0093】また、本発明に用いるエステルワックスは、硬度 0.5～5.0 を有するものであることが好ましい。このエステルワックスの硬度は、直径 20mmφ で厚さが 5mm の円筒形状のサンプルを作製した後、島津製作所製のダイナミック超微小硬度計（DUH-200）を用いてビッカース硬度を測定した値である。測定条件としては、0.5g の荷重で負荷速度が 9.67mm/秒の条件下、10μm 変位させた後 15 秒間保持し、得られた打痕形状を測定してビッカース硬度を求めた。本発明者らの検討によれば、上記の方法で測定した

硬度が0.5未満のエステルワックスを用いた場合には、定着器の圧力依存性及びプロセススピード依存性が大きくなり、耐高温オフセット性効果が低下し易くなる。他方、硬度が5.0を超える場合には、トナーの保存安定性が低下し、また、エステルワックス自身の自己凝集力も小さいため、耐高温オフセット性が低下する傾向がある。

【0094】本発明で使用するエステルワックスは、重量平均分子量(Mw)が200~2,000、数平均分子量(Mn)が150~2,000であることが好ましく、より好ましくはMwが300~1,000、Mnが250~1,000であるものが好ましい。即ち、Mwが200未満であり、Mnが150未満のエステルワックスを使用した場合には、トナーの耐ブロッキング性が低下すると共に、低分子量成分が表面に存在し易くなり、トナーの流動性が低下する。一方、Mwが2,000を超え、Mnが2,000を超えるエステルワックスを使用した場合には、トナーを製造する場合に造粒性が阻害され、トナーの合いが生じやすくなる。

【0095】本発明において、ワックスの分子量分布はGPCにより次の条件で測定した。

【0096】(GPC測定条件)

装置 : GPC-150C (ウォーターズ社製)

カラム : GMH-HT30cm2連 (東ソー社製)

温度 : 135℃

溶媒 : o-ジクロロベンゼン (0.1%アイオノール添加)

流速 : 1.0ml/min

試料 : 0.15%の試料を0.4ml注入

【0097】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては、単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用した。更に、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出した。

【0098】本発明において、ブラックトナーは、前述の重合性単量体の重合によって合成された樹脂に加えて他の樹脂を含有することができる。

【0099】このような他の樹脂をさらに含有するブラックトナー粒子は、重合法によるブラックトナー粒子の製造過程において、少なくとも重合性単量体、カーボンブラック及びアゾ系金属化合物と共にこの他の樹脂を添加して重合性単量体組成物を調製し、この調製された重合性単量体組成物を重合することによって製造することができる。

【0100】例えば、水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用することができないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、グリシジル基、ニトリル基の如き親水性官能基含有の重合性単量体成分をトナー粒子中に導入する時には、これらとスチレンあるいはエチレンの如きビニル化合物とのラン

ダム共重合体、ブロック共重合体、あるいはグラフト共重合体の如き共重合体の形にして、あるいはポリエステル、ポリアミドの如き重縮合体、ポリエーテル、ポリイミンの如き重付加合体の形とすれば、使用することが可能となる。こうした極性官能基を含む高分子重合体をトナー粒子中に共存させることは、重合性単量体組成物の水系媒体中での重合時に前述のワックス成分を相分離させ、トナー粒子においてより内包化が強力となり、本発明の目的とするトナーの性能を向上させることが出来るので好ましい態様である。

【0101】この極性官能基を含む高分子重合体のトナー粒子の重量に対する含有量としては、好ましくは1~20重量%、より好ましくは2~16重量%であることが良い。

【0102】この極性官能基を含む高分子重合体の含有量が1重量%未満の場合には、内包化させたワックスがトナー表面に出て離型効果を発揮するには少な過ぎ、20重量%を超える場合には、ワックスを内包させるのが難しくなり、結果としてトナー帯電付与部材の汚染が早くなり好ましくない。

【0103】この極性官能基を含む高分子重合体の重量平均分子量は、5,000以上が好ましく用いられる。重量平均分子量が5,000未満、特に4,000を下回ると、極性官能基を含む高分子重合体が表面付近に集中し易い為、現像性や耐ブロッキング性に悪い影響が生じ易くなり好ましくない。

【0104】重合性単量体を重合して得られるトナーの分子量範囲とは異なる分子量の高分子重合体を重合性単量体組成物中に溶解して重合すれば、分子量分布の広い、より耐オフセット性の高いトナーを得ることが出来る。

【0105】本発明において重合法によりトナー粒子を製造するために用いられる重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤;ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化化合物系重合開始剤が用いられる。

【0106】この重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には重合性単量体に対し0.5~20重量%であることが、トナーの分子量分布を制御し、かつ反応条件のラチチュードを広げることから好ましい。重合開始剤の種類は、重合方法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に、単独又は混合し

利用される。

【0107】トナー粒子を重合法で製造する際に、重合度を制御するため公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤を更に添加してトナー粒子を製造することも可能である。

【0108】本発明において、重合工程に用いる分散剤として例えば無機系酸化物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、ヒドロキシアパタイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライト等が挙げられる。有機系化合物としては例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が水相に分散させて使用される。これら分散剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2～10重量部を使用することがシャープな粒度分布を達成し、かつトナー粒子を合一させることから好ましい。

【0109】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒中に高速攪拌下にて該無機化合物を生成させることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合方法に好ましい分散剤を得ることができる。これら分散剤の微細化のため0.001～0.1重量部の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えばドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムが好ましく用いられる。

【0110】本発明に係るブラックトナー粒子は、以下の如き製造方法によって具体的に製造することが可能である。

【0111】重合性単量体中にカーボンブラック及びアゾ系金属化合物、さらに必要に応じて荷電制御剤、重合開始剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー又はメディア分散機の如き混合装置によって均一に溶解又は分散せしめて重合性単量体組成物を調製する。この調製された重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー又はホモジナイザーの如き混合装置により分散せしめる。好ましくは重合性単量体組成物からなる液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持さ

れ、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行う。重合反応後半に昇温しても良く、更に、本発明のトナーを用いた画像形成方法における耐久性向上の目的で、未反応の重合性単量体、副生成物を除去するために重合反応後半、又は、重合反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。重合反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄し、ろ過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系100重量部に対して水300～3000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0112】本発明のブラックトナー粒子の製造方法においては、前述した通り、トナー粒子中でのカーボンブラックの分散性を向上させるために、マスターバッチ工程を経て重合性単量体組成物を調製する。

【0113】具体的には、第1の重合性単量体100重量部に対して、好ましくは10～40重量部、より好ましくは10～25重量部のカーボンブラック及び好ましくは0.2～5重量部、より好ましくは0.5～3重量部のアゾ系金属化合物を混合して分散させることにより、重合性単量体に対してカーボンブラックを非常に高濃度にして混合できるため、分散液の粘度が高まり、混合時のシェアが充分にかかることから、アゾ系金属化合物による分散効果との組合わせで、カーボンブラックの分散性を飛躍的に向上させることができる。

【0114】カーボンブラックの混合量が10重量部未満の場合には、アゾ系金属化合物を使用したとしても分散液の粘度が小さく、十分な分散は達成しにくい。一方、40重量部を超える場合には、分散液の粘度をコントロールしづらくなり、結果として分散が不均一になりやすい。

【0115】アゾ系金属化合物の混合量が0.2重量部未満の場合には、分散液の粘度を高める効果が不十分であり、一方、5重量部を超える場合には、逆にまた粘度が低下してしまい分散が不均一になりやすい。

【0116】この第1の重合性単量体、カーボンブラック及びアゾ系金属化合物、必要に応じてワックス成分及び／又は荷電制御剤を含有する（マスターバッチ）分散液の粘度は、好ましくは100～2000センチボイズ、より好ましくは150～1600センチボイズであることが良い。

【0117】この分散液の粘度が100センチボイズ未満の場合には、粘度が低すぎ分散のシェアがかからず、カーボンブラックの均一分散が難しくなる。一方、2000センチボイズを超える場合には、粘度が高すぎ、均一な分散状態が維持しにくくなると同時に、排出性も悪化し、生産性が低下してしまう。

【0118】この分散液を第2の重合性単量体及びさらに本発明の第1のワックス成分、極性官能基を含む高分子重合体、荷電制御剤、重合開始剤及び第2の固体ワッ

クスを含むその他の添加剤と混合して重合性単量体組成物を調製する。

【0119】この分散液100重量部に対する第2の重合性単量体の混合量は、好ましくは20～100重量部、より好ましくは30～70重量部であることが、マスターバッチ成分の第2の重合性単量体への均一分散性の点で良い。

【0120】この第2の重合性単量体の混合量が20重量部未満の場合には、均一に分散するまでに時間を要し、100重量部を超える場合には、カーボンブラックの再凝集等が生じやすくなり、やはり均一分散に時間がかかってしまう。

【0121】この重合性単量体組成物中での重合性単量体組成物の重量に対するカーボンブラックの含有割合は、好ましくは2～20重量%、より好ましくは3～15重量%であることがトナーの着色力及びトナーの帯電安定化の点で良い。

【0122】重合性単量体組成物中でのカーボンブラックの含有割合が、2重量%未満の場合には、高画像濃度を達成するのが難しくなり、20重量%を超える場合には、特に高温下でのトナーの帯電が低くなりやすい。

【0123】この重合性単量体組成物中での重合性単量体組成物の重量に対するアゾ系金属化合物の含有割合は、好ましくは0.1～3.0重量%、より好ましくは0.2～2.0重量%であることが分散液粘度を適正状態に維持して、カーボンブラックの均一分散性を向上させる点で良い。

【0124】重合性単量体組成物中でのアゾ系金属化合物の含有割合が0.1重量%未満の場合には、分散液粘度が上がり、カーボンブラックの分散性向上効果が発揮されず、3.0重量%を超える場合には、逆に分散液粘度が低下してしまい、やはりカーボンブラックの分散性向上効果が消失してしまう。

【0125】次に、本発明に係る各種測定方法について説明する。

【0126】(1)カーボンブラックのDBP吸油量の測定

JIS 4656/1に準じて測定する。

【0127】(2)カーボンブラックの窒素吸着による比表面積の測定

JIS 4652に準じて測定する。

【0128】(3)カーボンブラックの揮発分の測定

JIS 1126に準じて測定する。

【0129】(4)カーボンブラックの平均一次粒子径、およびトナー中の凝集粒子径の測定方法

透過型顕微鏡で、トナーの断面を50,000倍の倍率で拡大写真を撮り、一次粒子100個および凝集粒子30個を無作為に選択し、平均一次粒子径を算出し、凝集粒子径を測定する。

【0130】(5)トナーの重量平均粒径(D_4)及び

4.0 μ m以下のトナー粒子の個数%及び10.1 μ m以上のトナー粒子の体積%の測定

トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンタT A-1 Iあるいはコールターマルチサイザー1 I (コールター社製)を用いて測定可能であるが、本発明においてはコールターマルチサイザー1 I (コールター社製)を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェース(日科機製)及びPC9801パーソナルコンピューター(NEC製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON R-1 I (コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記コールターマルチサイザーによりアパーチャーとして100 μ mアパーチャーを用いて、2 μ m以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布を算出した。それから本発明に係る体積分布から求めた重量基準(各チャンネルの代表値をチャンネル毎の代表値とする)の重量平均粒径(D_4)及び個数分布から求めた4.0 μ m以下のトナー粒子の個数%及び体積分布から求めた10.1 μ m以上のトナー粒子の体積%を求めた。

【0131】(6)トナー粒子の樹脂成分及び極性官能基を含む高分子重合体のGPCによる分子量分布

トナー粒子の樹脂成分及び極性官能基を含む高分子重合体の具体的なGPCの測定方法としては、予めトナー粒子をソックスレー抽出器を用いてトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、必要により、トナー粒子に添加するワックスは溶解するが、樹脂成分は溶解し得ない有機溶剤、例えばクロロホルムを加え十分洗浄を行った後、THF(テトラヒドロフラン)に溶解した溶液をポア径が0.3 μ mの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプルをウォーターズ社製150Cを用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定する。

【0132】得られた分子量分布から重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)を算出する。

【0133】本発明に用いられる帯電部材としては、導電性磁性粒子を用いた導電性磁性ブラシ、導電性繊維を用いた導電性繊維ブラシ、導電性ローラの如き、いかなる形態であっても構わない。しかしながら、クリーナーレスのシステムに適用するためには、導電性磁気ブラシあるいは導電性繊維ブラシが好ましく、さらに、環境によらず耐久を含めて帯電を安定化するためには、導電性磁気ブラシがより好ましい。

【0134】本発明に好ましく用いられる導電性磁気ブラシ帯電器としては、非磁性スリーブと、スリーブに内包したマグネットと、このマグネットの磁力によりスリーブ上に磁気拘束された導電性磁性粒子とを有するものである。

【0135】上記帯電用磁性粒子の重量平均粒径は $5 \sim 45 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 45 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 40 \mu\text{m}$ が良い。

【0136】帯電用磁性粒子の重量平均粒径が $5 \mu\text{m}$ より小さい場合、帯電性は良好であるが、磁気拘束力が低下し、結果として導電性磁気ブラシ帯電器から離脱した帯電性磁性粒子が潜像担持体表面にも付着した状態で現像工程に行ってしまうことから、現像容器への帯電用磁性粒子の混入が生じ、現像時に静電潜像を乱す原因となることがある。帯電用磁性粒子の重量平均粒径が $45 \mu\text{m}$ より大きいと、帯電用磁性粒子によるブラシの穂が粗い状態となり、帯電ムラが生じやすく、画質劣化が起きやすくなる。

【0137】本発明に用いられる帯電部材の体積抵抗値は、 $10^7 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $10^7 \sim 10^9$ 未満 $\Omega \cdot \text{cm}$ であることが良い。

【0138】帯電部材の体積抵抗値が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の場合には、帯電部材たる磁性粒子が潜像担持体へ付着するのを防止するのが困難になる。帯電部材の体積抵抗値が $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合には、特に低温下において、潜像担持体への帯電付与能が低下して、帯電不良が生じやすくなる。

【0139】さらに、帯電用磁性粒子は、コア材表面に表面層を設けるとより好ましい。このような表面層としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤の如きカップリング剤、導電性樹脂あるいは導電性微粒子を含有する樹脂（好ましくはフッ素系樹脂、シリコン系樹脂）が挙げられる。

【0140】本発明に特に好ましく使用されるカップリング剤としては、疎水基部分に、炭素原子が6個以上直鎖状に連なる構成を含むものである。この構成を含むことによる効果としては、摩擦帯電的な面では、アルキル基の電子供与性により、特に摩擦帯電においてマイナス極性を無理なく付与することが可能となる。さらに、アルキル基は比較的酸化に強く、帯電用磁性粒子同士の摺擦による機械的あるいは熱的な劣化に対しても強い。更に、長鎖であると前記の機械的あるいは熱的な負荷に対して分子鎖が切断されたとしても、残存部分はアルキル基であるから摩擦帯電性という観点からは、長期にわたり変化の少ない構成である理由と考えられる。

【0141】この観点からアルキル基は、炭素数6個以上好ましくは8個以上連なることが必要であり、30個以下までは可能と考えられる。アルキル基の炭素数が30個を超えると、溶剤に不溶となる傾向にあり、帯電用磁性粒子表面に均一に処理することが難しくなり、さら

に、処理された帯電用磁性粒子の流動性が悪化し、帯電性が不均一となる傾向にある。

【0142】カップリング剤の処理量としては、帯電用磁性粒子に対し、好ましくは0.0001乃至0.5重量%、より好ましくは0.001乃至0.2重量%が良い。

【0143】カップリング剤の処理量が0.0001重量%より少ないとカップリング剤の効果が発現しにくい。カップリング剤の処理量が0.5重量%を超えると帯電用磁性粒子の流動性が悪化する傾向にある。

【0144】本発明においては、基本的に帯電用磁性粒子の表面は、カップリング剤のみにて構成されることが望ましいが、微量の樹脂成分をコートすることも可能である。この場合、カップリング剤の量に比して、同等程度の量が好ましい。

【0145】本発明に用いられるカップリング剤としては、疎水基部分に、炭素原子が6個以上直鎖状に連なる構成を含むものであれば、中心元素は、特に選ばれない。中心元素としては例えばチタン、アルミニウム、珪素及びジルコニウムが挙げられる。

【0146】本発明におけるカップリング剤とは、同一分子内に加水分解可能な加水分解基と疎水基を有し、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウムの如き中心元素に結合している化合物を示す。

【0147】加水分解基としては、たとえば、比較的親水性の高い、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基の如きアルコキシ基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、ハロゲン、それらの変性体も用いられる。

【0148】疎水基としては、その構造中に炭素原子が6個以上直鎖状に連なる構成を含むものであればよく、中心元素との結合形態においては、カルボン酸エステル、アルコキシ、スルホン酸エステル、磷酸エステルあるいはダイレクトに結合していてもよい。更にその構造中に、エーテル結合、エポキシ基、アミノ基の如き官能基を含んでもよい。

【0149】さらに本発明の二成分系現像剤を構成する現像用キャリアとして従来好ましく用いられている鉄粉キャリア、或いは、銅-亜鉛-フェライト及びニッケル-亜鉛-フェライトの如きフェライトキャリアを使用すると、前述した通り潜像担持体上に形成されている静電潜像が乱されてしまう。

【0150】本発明に用いられる現像用キャリアの体積抵抗値は、 $10^9 \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは 10^{13} 超 $\sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが良い。

【0151】現像用キャリアの体積抵抗値が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の場合には、抵抗が低いために、現像領域で現像バイアスが注入されて潜像が乱されてしまう。現像用キャリアの体積抵抗値が $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合には、キャリア自身がチャージアップしてしまい、補給ト

ナーの帯電付与能が低下しやすくなる。

【0152】従って、本発明に用いられる現像用キャリアとしては、キャリアコアの表面を樹脂で被覆した樹脂コートキャリアが好ましい。キャリアコアとしては、重合法によって製造されるマグネタイト含有重合法樹脂キャリアコアが好ましい。

【0153】重合法樹脂キャリアコアとしては、 Fe_3O_4 の他に、金属酸化物として、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 SrO 、 MgO 、 MnO またはそれらの混合物を含有するのが好ましい。 Fe_3O_4 量としては、すべての酸化物基準で0.2～0.8(重量比)であることが好ましい。

【0154】重合法樹脂キャリアコアとしては、その製法上、形状が球状になりやすく、かつシャープな粒度分布が達成できるので、それ故、フェライトキャリアコアよりも小粒径化しても、キャリアの感光体への付着に対しては有利である。したがって重合法樹脂キャリアコアの50%粒径は10～45 μm 、好ましくは15～40 μm を有することが良い。

【0155】更に、本発明で使用する重合法樹脂キャリアコアに含有される金属酸化物は、親油化処理されていることが金属酸化物微粒子の脱離を防止する上で好ましい。親油化処理された金属酸化物は、バインダー樹脂中に分散させコア粒子を形成する場合、均一でかつ高密度でバインダー樹脂中に取り込まれることが可能となる。特に、重合法でキャリアコア粒子を形成する場合は球形で表面が平滑な粒子を得る上で重要である。

【0156】親油化処理はシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウムカップリング剤の如きカップリング剤や種々の界面活性剤を表面処理することが好ましい。

【0157】特にシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、あるいは界面活性剤群の中から選ばれる1種以上のもので表面処理することが好ましい。

【0158】シラン系カップリング剤としては、疎水性基、アミノ基あるいはエポキシ基を有するものを用いることができる。疎水性基をもつシラン系カップリング剤として例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシ)シラン等を挙げることができる。アミノ基をもつシラン系カップリング剤としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメトキシジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。エポキシ基をもつシラン系カップリング剤としては、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘ

キシル)トリメトキシシランが挙げられる。

【0159】チタネート系カップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルピロホスフェート)チタネートを挙げることができる。

【0160】界面活性剤としては、市販の界面活性剤を使用することができる。

【0161】本発明に用いられるキャリアにおいて、キャリアコアの表面を被覆する被覆樹脂としては、特定の架橋性シリコン樹脂あるいはフッ素樹脂とアクリル樹脂との共重合体が好ましく使用でき、特に好ましくは、加水分解反応基を有し、加水分解反応により硬化が促進する架橋性シリコン樹脂が良い。

【0162】さらに、本発明において用いる現像用キャリアは、50%粒径(メジアン径)が好ましくは20～50 μm 、より好ましくは20～45 μm であることが、ベタ画像の均一性及び微小ドットの再現性の点で良い。本発明において50%粒径とは、体積基準の中央累積値(50%)の粒径を言う。

【0163】現像用キャリアの50%粒径が50 μm より大きい場合には、ベタ画像の均一性及び微小ドットの再現性が低下する傾向にある。現像用キャリアの50%粒径が20 μm 未満であると、現像用キャリアが感光体へ付着し易くなり、感光体に傷等が発生し、画像劣化の原因となる。

【0164】さらに、本発明において、良好な現像特性の効果をより一層効果的にするためには、現像用キャリアの見掛け密度は好ましくは1.2～3.2 g/cm^2 、より好ましくは1.5～2.8 g/cm^2 であることが良い。

【0165】現像用キャリアの見掛け密度が上記範囲の下限値より小さいと、キャリア付着が発生し易くなる。現像用キャリアの見掛け密度が上記範囲の上限値より大きいと二成分系現像剤の循環が悪くなり、トナー飛散が発生し易くなるだけでなく、画質劣化も早まってしまう。

【0166】さらに、本発明で用いられる現像用キャリアは、飽和磁化が20～65 Am^2/kg 、トナーおよびキャリアを現像スリーブ上に良好に搬送担持するために、好ましくは20～45 Am^2/kg の磁性特性を有することが、現像用の磁性キャリアによって形成される磁性ブラシの穂における現像用キャリアの密度が高まることから、ベタ画像の均一性及び細線再現性の点で、より好ましい。

【0167】現像用キャリアの飽和磁化が20 Am^2/kg 未満の場合には、潜像担持体にキャリアが付着しやすくなる。現像用キャリアの飽和磁化が65 Am^2/kg を超える場合には、穂立ちが固く締った状態となり、階調性や中間調の再現が低下する。

【0168】上記の通り、現像用キャリアの50%粒径は、現像特性の点では20乃至50 μm であることが好ましいが、このような粒径の小さい現像用キャリアは、以下の理由で、本発明で用いられる体積抵抗値が低い表面層を有する潜像担持体を用いる画像形成方法においては、現像時に潜像担持体に形成されている静電潜像を乱し易い傾向にある。

【0169】すなわち、現像用キャリアの粒径が小さくなると、この現像用キャリアによって形成される磁気ブラシの穂が緻密になり、潜像担持体の表面に対する磁気ブラシとの接触点が増えることから、現像時に現像スリーブに印加する現像バイアスによる潜像担持体表面への電荷の注入現象が生じ易くなるからである。

【0170】さらに、現像用キャリアは、飽和磁化20～45 Am^2/kg の磁気特性を有することが、現像特性の点では好ましいが、このような磁気特性を有する現像用キャリアは、現像用キャリアによる磁気ブラシの穂における現像用キャリアの密度が高まり、潜像担持体の表面に対する磁気ブラシとの接触点が増えることから、上記と同様の理由により、現像時に潜像担持体に形成されている静電潜像を乱し易い傾向にある。

【0171】しかしながら、本発明においては、現像用の磁性キャリアの体積抵抗値は高いので、現像時の潜像担持体の表面に対する電荷の注入現象を抑制することが可能であり、上記の特定な50%粒径及び特定磁気特性を有するキャリアの使用を可能にしたものである。

【0172】本発明において、キャリアとトナーとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は二成分系現像剤中のトナー濃度として、1～15重量%、好ましくは3～12重量%、さらに好ましくは5～10重量%にすると通常良好な結果が得られる。

【0173】トナー濃度が1重量%未満では画像濃度が低くなる傾向にある。トナー濃度が15重量%を超えるとカブリや機内飛散を増加せしめ、二成分系現像剤の耐用寿命を短める。

【0174】本発明において、一成分系現像剤を用いて画像形成を行う場合は、上記キャリアの機能を、現像剤担持体に持たせる。

【0175】本発明に用いられる現像剤担持体の表面層の体積抵抗値は、 $10^9 \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $10^{13} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが良い。

【0176】現像剤担持体の表面層の体積抵抗値が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の場合には、抵抗が低いために、現像領域で現像バイアスが注入されて潜像が乱されてしまう。現像剤担持体の表面層の体積抵抗値が $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合には、トナーの現像性が極端に悪化し、画像濃度ムラが生じやすくなる。

【0177】本発明のトナーを使用する現像方法としては、例えば図1に示すような現像手段を用い現像を行うことができる。具体的には交番電界を印加しつつ、磁気

ブラシが潜像担持体、例えば、感光ドラム1に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体（現像スリーブ）11と感光ドラム1の距離（S-D間距離）Bは100～800 μm であることがキャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。100 μm より狭いと現像剤の供給が不十分になりやすく、画像濃度が低くなり、800 μm を超えると磁極S₁からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性に劣ったり、磁性コートキャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着が生じやすくなる。

【0178】交番電界のピーク間の電圧は300～3000Vが好ましく、周波数は500～10000Hz、好ましくは1000～7000Hzであり、それぞれプロセスにより適宜選択して用いることができる。この場合、波形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいはDuty比を変えた波形、断続的な交番重畳電界等種々選択して用いることができる。印加電圧が300Vより低いと十分な画像濃度が得られにくく、また非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。また、5000Vを超える場合には磁気ブラシを介して、潜像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0179】良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧（Vback）を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿化できる。Vbackは、現像システムにもよるが200V以下、より好ましくは150V以下が良い。

【0180】コントラスト電位としては、十分画像濃度が出るように100V～400Vが好ましく用いられる。

【0181】周波数が500Hzより低いと、プロセススピードにも関係するが、静電荷像担持体に接触したトナーが現像スリーブに戻される際に、十分な振動が与えられずカブリが生じやすくなる。10000Hzを超えると、電界に対してトナーが追従できず画質低下を招きやすい。

【0182】本発明の現像方法で重要なことは、十分な画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、かつキャリア付着のない現像を行うために現像スリーブ11上の磁気ブラシの感光ドラム1との接触幅（現像ニップC）を好ましくは3～8mmにすることである。現像ニップCが3mmより狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することが困難であり、8mmより広いと、現像剤のパッキングが起き機械の動作を止めてしまったり、またキャリア付着を十分に抑えることが困難になる。現像ニップの調整方法としては、現像剤規制部材15と現像スリーブ11との距離Aを調整したり、現像スリーブ11と感光ドラム1との距離Bを調整することでニップ幅を適宜調整する。

【0183】本発明の画像形成方法は、特にハーフトーンを重視するような画像の出力において、本発明の現像剤および現像方法を用い、特にデジタル潜像を形成した現像システムと組み合わせることで、トナーを介しての電荷注入の影響がなく、潜像を乱さないためにドット潜像に対して忠実に現像することが可能となる。転写工程においても微粉カットした粒度分布のシャープなトナーを用いることで高転写率が達成でき、したがって、ハーフトーン部、ベタ部共に高画質を達成できる。

【0184】さらに初期の高画質化と併せて、本発明の二成分系現像剤を用いることで現像器内でのトナーの帯電量変化が小さく、多数枚の複写においても画質低下のない本発明の効果が十分に発揮できる。

【0185】より引き締まったフルカラー画像を得るためには、好ましくは、マゼンタ用、シアン用、イエロー用、ブラック用の現像剤を有し、ブラックの現像が最後に行われることで引き締まった画像を呈することができる。

【0186】添付図面を参照しながら本発明の画像形成方法について説明する。

【0187】図1において、マグネットローラ21の有する磁力によって、搬送スリーブ22の表面に磁性粒子23よりなる磁気ブラシを形成し、この磁気ブラシを静電荷像担持体（感光ドラム）1の表面に接触させ、感光ドラム1を帯電する。搬送スリーブ22には、図示されないバイアス印加手段により帯電バイアスが印加されている。帯電された感光ドラム1に、図示されない露光装置によりレーザー光24を照射することにより、デジタルな静電荷像を形成する。感光ドラム1上に形成された静電荷像は、マグネットローラ12を内包しており、図示されないバイアス印加装置によって現像バイアスを印加されている現像スリーブ11に担持された現像剤19中のトナー19aによって、現像される。

【0188】現像装置4は、隔壁17により現像剤室R₁、攪拌室R₂に区画され、それぞれ現像剤搬送スクリュウ13、14が設置されている。攪拌室R₂の上方には、補給用トナー18を収容したトナー貯蔵室R₃が設置され、貯蔵室R₃の下部には補給口20が設けられている。

【0189】現像剤搬送スクリュウ13は回転することによって、現像剤室R₁内の現像剤を攪拌しながら現像スリーブ11の長手方向に沿って一方向に搬送する。隔壁17には図の手前側と奥側に図示しない開口が設けられており、スクリュウ13によって現像剤室R₁の一方に搬送された現像剤は、その一方側の隔壁17の開口を通して攪拌室R₂に送り込まれ、現像剤搬送スクリュウ14に受け渡される。スクリュウ14の回転方向はスクリュウ13と逆で、攪拌室R₂内の現像剤、現像剤室R₁から受け渡された現像剤及びトナー貯蔵室R₃から補給されたトナーを攪拌、混合しながら、スクリュウ13と

は逆方向に攪拌室R₂内を搬送し、隔壁17の他方の開口を通して現像剤室R₁に送り込む。

【0190】感光ドラム1上に形成された静電荷像を現像するには、現像剤室R₁内の現像剤19がマグネットローラ12の磁力により汲み上げられ、現像スリーブ11の表面に担持される。現像スリーブ11上に担持された現像剤は、現像スリーブ11の回転にともない規制ブレード15に搬送され、そこで適正な層厚の現像剤薄層に規制された後、現像スリーブ11と感光ドラム1とが対向した現像領域に至る。マグネットローラ12の現像領域に対応した部位には、磁極（現像極）N₁が位置されており、現像極N₁が現像領域に現像磁界を形成し、この現像磁界により現像剤が穂立ちして、現像領域に現像剤の磁気ブラシが生成される。そして磁気ブラシが感光ドラム1に接触し、反転現像法により、磁気ブラシに付着しているトナーおよび現像スリーブ11の表面に付着しているトナーが、感光ドラム1上の静電荷像の領域に転移して付着し、静電荷像が現像されトナー像が形成される。

【0191】現像領域を通過した現像剤は、現像スリーブ11の回転にともない現像装置4内に戻され、磁極S₁、S₂間の反撓磁界により現像スリーブ11から剥ぎ取られ、現像剤室R₁および攪拌室R₂内に落下して回収される。

【0192】上記の現像により現像装置4内の現像剤19のT/C比（トナーとキャリアの混合比、すなわち現像剤中のトナー濃度）が減ったら、トナー貯蔵室R₃からトナー18を現像で消費された量に見あった量で攪拌室R₂に補給し、現像剤19のT/C比が所定量に保たれる。その容器4内の現像剤19のT/C比の検知には、コイルのインダクタンスを利用して現像剤の透磁率の変化を測定するトナー濃度検知センサーを使用する。該トナー濃度検知センサーは、図示されないコイルを内部に有している。

【0193】現像スリーブ11の下方に配置され、現像スリーブ11上の現像剤19の層厚を規制する規制ブレード15は、アルミニウム又はSUS316の如き非磁性材料で作製される非磁性ブレード15である。その端部と現像スリーブ11面との距離は300～1000μm、好ましくは400～900μmである。この距離が300μmより小さいと、磁性キャリアがこの間に詰まり現像剤層にムラを生じやすいと共に、良好な現像を行うのに必要な現像剤を塗布しにくく、濃度の薄いムラの多い現像画像が形成されやすい。現像剤中に混在している不用粒子による不均一塗布（いわゆるブレードづまり）を防止するためにはこの距離は400μm以上が好ましい。1000μmより大きいと現像スリーブ11上へ塗布される現像剤量が増加し所定の現像剤層厚の規制が行いにくく、感光ドラム1への磁性キャリア粒子の付着が多くなると共に現像剤の循環、規制ブレード15に

よる現像規制が弱まりトナーのトリボが低下しカブリやすくなる。

【0194】この磁性キャリア粒子層は、現像スリーブ11が矢印方向に回転駆動されても磁気力、重力に基づく拘束力と現像スリーブ11の移動方向への搬送力との釣合いによってスリーブ表面から離れるに従って動きが遅くなる。重力の影響により落下するものもある。

【0195】従って磁極NとNの配設位置と磁性キャリア粒子の流動性及び磁気特性を適宜選択することにより、磁性キャリア粒子層はスリーブに近いほど磁極N₁方向に搬送し移動層を形成する。この磁性キャリア粒子の移動により、現像スリーブ11の回転に伴って現像領域へ現像剤は搬送され現像に供される。

【0196】また、現像されたトナー画像は、搬送されてくる転写材（記録材）25上へ、バイアス印加手段26により転写バイアス印加されている転写手段である転写ブレード27により転写され、転写材上に転写されたトナー画像は、図示されていない定着装置により転写材に定着される。転写工程において、転写材に転写されずに感光ドラム1上に残った転写残トナーは、帯電工程において、帯電を調整され、現像時に回収される。

【0197】図3は、本発明の画像形成方法をフルカラー画像形成装置に適用した概略図を示す。

【0198】フルカラー画像形成装置本体には、第1画像形成ユニットPa、第2画像形成ユニットPb、第3画像形成ユニットPc及び第4画像形成ユニットPdが併設され、各々異なる色の画像が潜像形成、現像、転写のプロセスを経て転写材上に形成される。

【0199】画像形成装置に併設される各画像形成ユニットの構成について第1の画像形成ユニットPaを例に挙げて説明する。

【0200】第1の画像形成ユニットPaは、静電荷像担持体としての抵抗調整された表面層を有する直径30mmの電子写真感光体ドラム61aを具備し、この感光体ドラム61aは矢印a方向へ回転移動される。62aは帯電手段としての一次帯電器であり、直径16mmのスリーブの表面に形成された磁気ブラシが感光ドラム61aの表面に接触するように配置されている。67aは、一次帯電器62aにより表面が均一に帯電されている感光体ドラム61aに静電荷像を形成するためのレーザー光であり、図示されていない露光装置により照射される。63aは、感光体ドラム61a上に担持されている静電荷像を現像してカラートナー画像を形成するための現像手段としての現像装置でありカラートナーを保持している。64aは感光体ドラム61aの表面に形成されたカラートナー画像をベルト状の転写材担持体68によって搬送されて来る転写材（記録材）の表面に転写するための転写手段としての転写ブレードであり、この転写ブレード64aは、転写材担持体68の裏面に当接して転写バイアスを印加し得るものである。

【0201】第1の画像形成ユニットPaは、一次帯電器62aによって感光体ドラム61aを均一に一次帯電した後、露光装置67aにより感光体に静電荷像を形成し、現像装置63aで静電荷像をカラートナーを用いて現像し、この現像されたトナー画像を第1の転写部（感光体と転写材の当接位置）で転写材を担持搬送するベルト状の転写材担持体68の裏面側に当接する転写ブレード64aから転写バイアスを印加することによって転写材の表面に転写する。

【0202】現像によりトナーが消費され、T/C比が低下すると、その低下をコイルのインダクタンスを利用して現像剤の透磁率の変化を測定するトナー濃度検知センサー85で検知し、消費されたトナー量に応じて補給用トナー65を補給する。なお、トナー濃度検知センサー85は図示されないコイルを内部に有している。

【0203】本画像形成装置は、第1の画像形成ユニットPaと同様の構成で、現像装置に保有されるカラートナーの色の異なる第2の画像形成ユニットPb、第3の画像形成ユニットPc、第4の画像形成ユニットPdの4つの画像形成ユニットを併設するものである。例えば、第1の画像形成ユニットPaにイエロートナー、第2の画像形成ユニットPbにマゼンタトナー、第3の画像形成ユニットPcにシアントナー、及び第4の画像形成ユニットPdにブラックトナーをそれぞれ用い、各画像形成ユニットの転写部で各カラートナーの転写材上への転写が順次行なわれる。この工程で、レジストレーションを合わせつつ、同一転写材上に一回の転写材の移動で各カラートナーは重ね合わせられ、終了すると分離帯電器69によって転写材担持体68上から転写材が分離され、搬送ベルトの如き搬送手段によって定着器70に送られ、ただ一回の定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

【0204】定着器70は、一対の直径40mmの定着ローラ71と直径30mmの加圧ローラ72を有し、定着ローラ71は、内部に加熱手段75及び76を有している。

【0205】転写材上に転写された未定着のカラートナー画像は、この定着器70の定着ローラ71と加圧ローラ72との圧接部を通過することにより、熱及び圧力の作用により転写材上に定着される。

【0206】図3において、転写材担持体68は、無端のベルト状部材であり、このベルト状部材は、80の駆動ローラによって矢印e方向に移動するものである。79は、転写ベルトクリーニング装置であり、81はベルト従動ローラであり、82は、ベルト除電器である。83は転写材ホルダー内の転写材を転写材担持体68に搬送するための一対のレジストローラである。

【0207】転写手段としては、転写材担持体の裏面側に当接する転写ブレードに代えてローラ状の転写ローラの如き転写材担持体の裏面側に当接して転写バイアスを

直接印加可能な接触転写手段を用いることが可能である。

【0208】さらに、上記の接触転写手段に代えて一般的に用いられている転写材担持体の裏面側に非接触で配置されているコロナ帯電器から転写バイアスを印加して転写を行う非接触の転写手段を用いることも可能である。

【0209】しかしながら、転写バイアス印加時のオゾンの発生量を制御できる点で接触転写手段を用いることが、より好ましい。

【0210】次に、図4を参照しながら本発明の他の画像形成方法の一例を説明する。

【0211】図4は、本発明の画像形成方法を実施可能な画像形成装置の例を示す概略構成図である。

【0212】この画像形成装置は、フルカラー複写機に構成されている。フルカラー複写機は、図4に示すように、上部にデジタルカラー画像リーダ部35、下部にデジタルカラー画像プリンタ部36を有する。

【0213】画像リーダ部において、原稿30を原稿台ガラス31上に載せ、露光ランプ32により露光走査することにより、原稿30からの反射光像をレンズ33によりフルカラーセンサ34に集光し、カラー色分解画像信号を得る。カラー色分解画像信号は、増幅回路(図示せず)を経てビデオ処理ユニット(図示せず)にて処理を施され、デジタル画像プリンタ部に送出される。

【0214】画像プリンタ部において、静電荷像担持体である感光ドラム1は、例えば有機光導電体のような感光体であり、矢印方向に回転自在に担持されている。感光ドラム1の回りには、前露光ランプ11、一次帯電部材としてのコロナ帯電器2、潜像形成手段としてのレーザ露光光学系3、電位センサ12、色の異なる4個の現像器4Y、4C、4M、4K、ドラム上光量検知手段13、転写装置5Aおよびクリーニング器6が配置されている。

【0215】レーザ露光光学系3において、リーダ部からの画像信号は、レーザ出力部(図示せず)にてイメージスキャン露光の光信号に変換され、変換されたレーザ光がポリゴンミラー3aで反射され、レンズ3bおよびミラー3cを介して、感光ドラム1の面上に投影される。

【0216】プリンタ部は、画像形成時、感光ドラム1を矢印方向に回転させ、前露光ランプ11で除電した後に感光ドラム1を帯電器2により一様にマイナス帯電させて、各分解色ごとに光像Eを照射し、感光ドラム1上に潜像を形成する。

【0217】次に、所定の現像器を動作させて感光ドラム1上の潜像を現像し、感光ドラム1上に樹脂を基体とした負帯電性トナーによる可視像、すなわち、トナー像を形成する。現像器4Y、4C、4M、4Kは、それぞれの偏心カム24Y、24C、24M、24Kの動作に

より、各分解色に応じて択一的に感光ドラム1に接近して、現像を行う。

【0218】転写装置5Aは、転写ドラム5、転写帯電器5b、記録材を静電吸着するための吸着帯電器5cおよびこれと対向する吸着ローラ5g、そして内側帯電器5d、外側帯電器5e、分離帯電器5hを有している。転写ドラム5は、回転駆動可能に軸支され、その周囲の開口域に記録材(転写材)を担持する記録材担持体である転写シート5fが、円筒状に一体的に調節されている。転写シート5fにはポリカーボネートフィルムなどが使用される。

【0219】記録材は、記録材カセット7a、7bまたは7cから記録材搬送系を通して転写ドラム5に搬送され、その転写シート5f上に担持される。転写ドラム5上に担持された記録材は、転写ドラム5の回転にともない感光ドラム1と対向した転写位置に繰返し搬送され、転写位置を通過する過程で転写帯電器5bの作用により、記録材上に感光ドラム1上のトナー像が転写される。

【0220】上記の画像形成工程を、イエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)およびブラック(K)について繰返し、転写ドラム5上の記録材上に4色のトナー像を重ねて転写したカラー画像が得られる。

【0221】片面の画像形成の場合は、このようにして4色のトナー像を転写された記録材が、分離爪8a、分離押上げコロ8bおよび分離帯電器5hの作用により、転写ドラム5から分離して加熱定着装置9に送られる。この加熱定着装置9は、内部に加熱手段を有する加熱定着ローラ9aと加圧ローラ9bによって構成されている。加熱部材としてのこの加熱定着ローラ9aと加圧ローラ9bの圧接部を記録材が通過することにより記録材上に担持されているフルカラー画像が記録材に定着される。すなわち、この定着工程によりトナーの混色、発色および記録材への固定が行われて、フルカラーの永久像とされたのちトレイ10に排紙され、1枚のフルカラー複写が終了する。他方、感光ドラム1は、表面の残留トナーをクリーニング器6で清掃して除去された後、再度、画像形成工程に供せられる。

【0222】本発明の画像形成方法においては、潜像担持体に形成された静電荷像を現像したトナー像を中間転写体を介して記録材に転写することも可能である。

【0223】すなわち、この画像形成方法は、静電荷像担持体に形成された静電荷像を現像することによって形成したトナー像を中間転写体に転写する工程及び中間転写体に転写されたトナー像を記録材に転写する工程を有するものである。

【0224】図5を参照しながら、中間転写体を用いた画像形成方法の一例を具体的に説明する。

【0225】図5に示す装置システムにおいて、シアン現像器54-1、マゼンタ現像器54-2、イエロー現

像器54-3、ブラック現像器54-4に、それぞれシアントナーを有するシアン現像剤、マゼンタトナーを有するマゼンタ現像剤、イエロートナーを有するイエロー現像剤及びブラクトナーを有するブラック現像剤が導入されている。レーザー光の如き潜像形成手段53によって潜像保持体としての感光体51上に静電潜像が形成される。磁気ブラシ現像方式、非磁性一成分現像方式又は磁性ジャンピング現像方式の如き現像方式によって、感光体51に形成された静電荷像をこれらの現像剤によって現像し、各色トナー像が感光体51に形成される。感光体51は導電性基体51b及び導電性基体51b上に形成されたアモルファスセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、有機光導電体、アモルファスシリコンの如き光導電絶縁物質層51aを持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。感光体51は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転する。感光体51としては、アモルファスシリコン感光層又は有機系感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

【0226】有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する単一層型でもよく、又は、電荷輸送層を電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

【0227】有機感光層の結着樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂がクリーニング性が良く、クリーニング不良、感光体へのトナーの融着、外添剤のフィルミングが起りにくい。

【0228】帯電工程では、コロナ帯電器を用いる感光体51とは非接触タイプの方式と、ローラの如き接触帯電部材を用いる接触タイプの方式があり、いずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シンプル化、低オゾン発生化のために図5に示す如く接触方式のものが好ましく用いられる。

【0229】一次帯電部材としての帯電ローラ52は、中心の芯金52bとその外周を形成した導電性弾性層52aとを基本構成とするものである。帯電ローラ52は、感光体51面に押圧力をもって圧接され、感光体51の回転に伴い従動回転する。

【0230】帯電ローラを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラの当接圧が $5 \sim 500 \text{ g/cm}$ で、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いたときには、交流電圧 $= 0.5 \sim 5 \text{ kVpp}$ 、交流周波数 $= 50 \text{ Hz} \sim 5 \text{ kHz}$ 、直流電圧 $= \pm 0.2 \sim \pm 5 \text{ kV}$ である。

【0231】この他の接触帯電部材としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電部材は、高電圧が不必要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0232】接触帯電部材としての帯電ローラ及び帯電

ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVC（ポリ塩化ビニリデン）、フッ素アクリル樹脂が適用可能である。

【0233】感光体上のトナー像は、電圧（例えば、 $\pm 0.1 \sim \pm 5 \text{ kV}$ ）が印加されている中間転写体55に転写される。中間転写体55は、パイプ状の導電性芯金55bと、その外周面に形成した中抵抗の弾性体層55aからなる。芯金55bは、プラスチックの表面に導電層（例えば導電性メッキ）を設けたものでも良い。

【0234】中抵抗の弾性体層55aは、シリコーンゴム、テフロンゴム、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、EPDM（エチレンプロピレンジエンの3元共重合体）などの弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化ケイ素の如き導電性付与材を配合分散して電気抵抗値（体積抵抗率）を $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0235】中間転写体55は、感光体51に対して並行に軸受けさせて感光体51の下面部に接触させて配設しており、感光体51と同じ周速度で矢印の反時計方向に回転する。

【0236】感光体51の面に形成担持された第1色のトナー像が、感光体51と中間転写体55とが接する転写ニップ部を通過する過程で中間転写体55に対する印加転写バイアスで転写ニップ域に形成された電界によって、中間転写体55の外面に対して順次に中間転写されていく。

【0237】中間転写体55に転写されなかった感光体51上の転写残トナーは、感光体用クリーニング部材58によってクリーニングされ感光体用クリーニング容器59に回収される。

【0238】中間転写体55に対して並行に軸受けさせて中間転写体55の下面部に接触させて転写手段が配設され、転写手段57は例えば転写ローラ又は転写ベルトであり、中間転写体55と同じ周速度で矢印の時計方向に回転する。転写手段57は直接中間転写体55と接触するように配設されていても良く、またベルト等が中間転写体55と転写手段57との間に接触するように配置されても良い。

【0239】転写ローラの場合、中心の芯金57bとその外周を形成した導電性弾性層57aとを基本構成とするものである。

【0240】中間転写体及び転写ローラとしては、一般的な材料を用いることが可能である。中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値よりも転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値をより小さく設定することで転写ローラへの印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止する

ことができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値より10倍以上であることが特に好ましい。

【0241】中間転写体及び転写ローラの硬度は、JIS K-6301に準拠し測定される。本発明に用いられる中間転写体は、10〜40度の範囲に属する弾性層から構成されることが好ましく、一方、転写ローラの弾性層の硬度は、中間転写体の弾性層の硬度より硬く41〜80度の値を有するものが中間転写体への転写材の巻き付きを防止する上で好ましい。中間転写体と転写ローラの硬度が逆になると、転写ローラ側に凹部が形成され、中間転写体への転写材の巻き付きが発生しやすい。

【0242】転写手段57は中間転写体55と等速度或は周速度に差をつけて回転させる。転写材56は中間転写体55と転写手段57との間に搬送されると同時に、転写手段57にトナーが有する摩擦電荷と逆極性のバイアスを転写バイアス手段から印加することによって中間転写体55上のトナー像が転写材56の表面側に転写される。

【0243】転写材56に転写されなかった中間転写体上の転写残トナーは、中間転写体用クリーニング部材60によってクリーニングされ中間転写体用クリーニング容器62に回収される。転写材56に転写されたトナー像は、加熱定着装置61により転写材56に定着される。

【0244】転写ローラの材質としては、帯電ローラと同様のものをを用いることができ、好ましい転写プロセス条件としては、ローラの当接圧が2.94〜490 N/m (3〜500 g/cm) (より好ましくは19.6〜294 N/m) で、直流電圧=±0.2〜±10 kVである。

【0245】当接圧力としての線圧が2.94 N/m未満であると、転写材の搬送ずれや転写不良の発生が起こりやすくなるため好ましくない。

【0246】例えば転写ローラ57の導電性弾性層57bはポリウレタンゴム、EPDM (エチレンプロピレンジエン三元重合体) の如き弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化硅素の如き導電性付与剤を配合分散して電気抵抗値 (体積抵抗値) を $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0247】図8を用いて本発明に用いられる潜像担持体 (感光体ドラム190) の好ましい態様の例を以下に説明する。

【0248】導電性基体191としては、円筒状シリンダー及びフィルムが用いられる。この導電性基体は、アルミニウムやステンレスの如き金属、アルミニウム合金や酸化インジウム-酸化錫合金の如き合金、これら金属や合金の被膜層を有するプラスチック、導電性粒子を含浸させた紙やプラスチック、導電性ポリマーを有するプ

ラスチックによって形成される。

【0249】これら導電性基体191上には、感光層192の接着性向上、塗工性改良、基体の保護、基体上に欠陥の被覆、基体191からの電荷注入性改良及び感光層192の電氣的破壊に対する保護などを目的として下引き層を設けても良い。

【0250】下引き層は、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂、カゼイン、ポリアミド、共重合ナイロン、ニカワ、ゼラチン、ポリウレタン及び酸化アルミニウムによって形成される。その膜厚は通常0.1〜10 μm 、好ましくは0.1〜3 μm 程度が良い。

【0251】電荷発生層は、アゾ系顔料、フクロシアニン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノ系顔料、スクワリリウム色素、ビリリウム塩類、チオビリリウム塩類、トリフェニルメタン系色素及びセレンやアモルファスシリコンの如き無機物質の電荷発生物質を適当な電荷発生層用結着樹脂に分散し塗工することにより、あるいは蒸着することにより形成される。

【0252】電荷発生層用結着樹脂としては、広範囲な結着樹脂から選択でき、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、及び酢酸ビニル樹脂が挙げられる。

【0253】電荷発生層中に含有される結着樹脂の量は80重量%以下、好ましくは0〜40重量%が良い。電荷発生層の膜厚は5 μm 以下、特に0.05〜2 μm が好ましい。

【0254】電荷輸送層は、電界の存在下で電荷発生層から電荷キャリアを受け取り、これを輸送する機能を有している。電荷輸送層は電荷輸送物質を必要に応じて電荷輸送層用結着樹脂と共に溶剤中に溶解し、塗工することによって形成され、その膜厚は一般的には5〜40 μm であることが良い。電荷輸送物質としては、主鎖または側鎖にビフェニレン、アントラセン、ピレン又はフェナントレンの構造を有する多環芳香族化合物；インドール、カルバゾール、オキサジアゾール及びピラゾリンの如き含窒素環式化合物；ヒドラゾン化合物；スチリル化合物；セレン、セレン-テルル、非晶質シリコン又は硫化カドニウムの無機化合物が挙げられる。

【0255】これら電荷輸送物質を分散させる電荷輸送層用結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂及びポリ-N-ビニルカルバゾールやポリビニルアントラセンの如き有機光導電性ポリマーが挙げられる。

【0256】本発明において用いられる感光体は、支持

体より最も離れた層、即ち表面層192として電荷注入層193を有する。この電荷注入層193の体積抵抗値は、十分な帯電性が得られ、また、画像流れを起こしにくくするために、 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが良く、特に画像流れの点から、より好ましくは $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが良く、更に環境変動なども考慮すると、最も好ましくは $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが良い。 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では高温環境で帯電電荷が表面方向に保持されないため画像流れを生じ易くなることがあり、 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると帯電部材からの帯電電荷を十分注入、保持できず、帯電不良を生じる傾向にある。

【0257】このような機能層を感光体表面に設けることによって、帯電部材から注入された帯電電荷を保持する役割を果たし、更に光露光時にこの電荷を感光体支持に逃がす役割を果たし、残留電位を低減させる。

【0258】本発明においては、上記の特定な帯電部材と上記の特定な感光体とを組み合わせることで、帯電開始電圧 V_{th} が小さく、感光体帯電電位を帯電部材に印加する電圧のほとんど90%以上に収束させることが可能になった。

【0259】例えば、帯電部材に絶対値で100～2000Vの直流電圧を1000mm/分以下のプロセススピードで印加したとき、本発明の電荷注入層を有する電子写真感光体の帯電電位を印加電圧の80%以上、更には90%以上にすることができる。これに対し、従来の放電を利用した帯電によって得られる感光体の帯電電位は、印加電圧が700Vの直流電圧であれば、約30%に過ぎない200V程度であった。

【0260】この電荷注入層193は、金属蒸着膜の無機層あるいは導電性微粒子を電荷注入層用結着樹脂中に分散させた導電性微粒子樹脂分散層によって構成され、蒸着膜は蒸着、導電性微粒子樹脂分散膜はディッピング塗工法、スプレー塗工法、ロール塗工法及びビーム塗工法の如き適当な塗工法にて塗工することによって形成される。さらに、絶縁性の結着樹脂に光透過性の高いイオン導電性を持つ樹脂を混合、もしくは共重合させて構成するもの、または中抵抗で光導電性のある樹脂単体で構成するものでもよい。

【0261】導電性微粒子分散膜の場合、導電性微粒子の添加量は電荷注入層用結着樹脂に対して2～190重量%であることが好ましい。

【0262】導電性微粒子の添加量が2重量%未満の場合には、所望の体積抵抗値を得にくくなる。導電性微粒子の添加量が190重量%を超える場合には膜強度が低下してしまい電荷注入層が削り取られ易くなり、感光体の寿命が短くなる傾向にある。

【0263】電荷注入層193の電荷注入層用結着樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、あるいはこれらの樹脂の硬化剤が単独あるいは2種以上組み合わせられて用いられる。更に、多量の導電性微粒子を分散させる場合には、反応性モノマーや反応性オリゴマーを用い、導電性微粒子を分散して、感光体表面に塗工した後、光や熱によって硬化させることが好ましい。

【0264】感光層192がアモルファスシリコンである場合は、電荷注入層193はSiCであることが好ましい。

【0265】電荷注入層193の電荷注入層用結着樹脂中に分散される導電性微粒子の例としては、金属や金属酸化物が挙げられる。好ましくは、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化スズ被覆酸化チタン、スズ被膜酸化インジウム、アンチモン被膜酸化スズ及び酸化ジルコニウムの如き金属又は金属酸化物の超微粒子がある。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。

【0266】一般的に電荷注入層193に粒子を分散させる場合、分散粒子による入射光の散乱を防ぐために入射光の波長よりも粒子の粒径の方が小さいことが必要であり、本発明における表面層に分散される導電性、絶縁性粒子の粒径としては0.5 μm 以下であることが好ましい。

【0267】本発明においては、電荷注入層193が滑材粒子を含有することが好ましい。その理由は、帯電時に感光体と帯電部材の摩擦が低減されるために帯電ニップが拡大し、帯電特性が向上するためである。特に滑材粒子として臨界面張力の低いフッ素系樹脂、シリコン系樹脂またはポリオレフィン系樹脂を用いることが好ましい。更に好ましくは四フッ化エチレン樹脂(PTFE)が用いられる。この場合、滑材粒子の添加量は、結着樹脂に対して2～50重量%、好ましくは5～40重量%である。2重量%未満では、滑材粒子の量が十分ではないために、帯電特性の向上が十分ではなく、また50重量%を超えると、画像の分解能、感光体の感度が大きく低下してしまうからである。

【0268】本発明における電荷注入層193の膜厚は、好ましくは0.1～10 μm 、特に好ましくは1～7 μm であることが良い。

【0269】膜厚が0.1 μm 未満であると、微小な傷に対する耐性がなくなり、結果として注入不良による画像欠陥を生じ易くなる。膜厚が10 μm を超えると、注入電荷の拡散により画像が乱れやすくなってしまう。

【0270】本発明において、静電潜像担持体に用いられるフッ素原子含有樹脂微粒子はポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリジクロロジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテ

ル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、及びテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体から選ばれた1種または2種以上から構成されているものである。市販のフッ素原子含有樹脂微粒子をそのまま用いることが可能である。0.3万〜500万の重量平均分子量のものが使用可能であり、重量平均粒径が、好ましくは0.01〜10 μ m、より好ましくは0.05〜2.0 μ mであることが良い。

【0271】前記のフッ素原子含有樹脂微粒子、電荷発生材料、電荷輸送材料を、それぞれ成膜性を有する結着樹脂中に分散、含有させて、各保護層、感光層を形成する場合が多い。その様な結着樹脂としては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリイミド、フェノール樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、アリアル樹脂、アルキッド樹脂、ポリアミドイミド、ナイロン、ポリサルフォン、ポリアリアルエーテル、ポリアセタール、ブチラール樹脂が挙げられる。

【0272】静電潜像担持体の導電性支持体は、鉄、銅、金、銀、アルミニウム、亜鉛、チタン、鉛、ニッケル、スズ、アンチモン、インジウムの如き金属や合金、或いは前記金属の酸化物、カーボン、導電性ポリマーが使用可能である。形状は円筒形、円柱形の如きドラム形状と、ベルト形状、シート状のものとがある。前記導電性材料は、そのまま成形加工される場合、塗料として用いられる場合、蒸着される場合や、エッチング、プラズマ処理により加工される場合もある。

【0273】さらに、潜像担持体が円筒形状である場合、この円筒形状の潜像担持体の直径(d_1)と現像用磁性キャリアを磁気拘束している円筒形状の現像剤担持体との直径(d_2)との比(d_1/d_2)が、好ましくは1.0〜3.0、より好ましくは1.0〜2.2、さらに好ましくは1.0〜2.0であることが、潜像担持体の表面に対する現像用磁性キャリアによる磁気ブラシの当接面積が減少することから、現像時に印加する現像バイアスによる電荷の注入現象が生じ易く、静電潜像の乱れを抑制でき、かつ装置全体のコンパクト化の点で、より好ましい。

【0274】接触一成分現像方法としては、非磁性トナーを用いて、例えば図6に示すような現像装置90を用い現像することが可能である。

【0275】現像装置90は、磁性又は非磁性のトナーを有する一成分現像剤98を収容する現像容器91、現像容器91に収納されている一成分現像剤98を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体92、現像剤担持体上に現像剤を供給するための供給ローラー95、現像剤担持体上の現像剤層厚を規制するための現像

剤層厚規制部材としての弾性ブレード96、現像容器91内の現像剤98を攪拌するための攪拌部材97を有している。

【0276】現像剤担持体上92としては、ローラー基体93上に、発泡シリコンゴムの如き弾性を有するゴム又は樹脂の如き弾性部材によって形成された弾性層94を有する弾性ローラーを用いることが好ましい。

【0277】この弾性ローラー92は、潜像保持体としての感光体ドラム99の表面に圧接して、弾性ローラー表面に塗布されている一成分系現像剤98により感光体に形成されている静電潜像を現像する共に、転写後に感光体上に存在する不要な一成分現像剤98を回収する。

【0278】本発明において、現像剤担持体は実質的に感光体表面と接触している。これは、現像剤担持体から一成分系現像剤を除いたときに現像剤担持体が感光体と接触しているということを意味する。このとき、現像剤を介して、感光体と現像剤担持体との間に働く電界によってエッジ効果のない画像が得られると同時にクリーニングが行なわれる。現像剤担持体としての弾性ローラー表面或いは、表面近傍が電位を持ち感光体表面と弾性ローラー表面間で電界を有する必要がある。このため、弾性ローラーの弾性ゴムが中抵抗領域に抵抗制御されて感光体表面との導通を防ぎつつ電界を保つか、又は導電性ローラーの表面層に薄層の誘電層を設ける方法も利用できる。さらには、導電性ローラー上に感光体表面と接触する側の面を絶縁性物質により被覆した導電性樹脂スリーブ或いは、絶縁性スリーブで感光体と接触しない側の面に導電層を設けた構成も可能である。

【0279】この一成分系現像剤を担持する弾性ローラーは、感光体ドラムと同方向に回転しても良いし、逆方向に回転しても良い。その回転が同方向である場合、感光体ドラムの周速に対して、周速比で100%より大きいことが好ましい。100%以下であるとラインの鮮明性が悪いなどの画像品質に問題を生じやすい。周速比が高まれば高まるほど、現像部位に供給される現像剤の量は多く、静電潜像に対し現像剤の脱着頻度が多くなり、不要な部分の現像剤は掻き落とされ、必要な部分には現像剤が付与されるという繰り返しの繰り返しにより、静電潜像に忠実な画像が得られる。さらに好ましくは周速比は100%以上が良い。

【0280】現像剤層厚規制部材96は、現像剤担持体92の表面に弾性力で圧接するものであれば、弾性ブレードに限られることなく、弾性ローラーを用いることも可能である。

【0281】弾性ブレード、弾性ローラーとしては、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBRの如きゴム弾性体；ポリエチレンテレフタレート等の如き合成樹脂弾性体；ステンレス、鋼の如き金属弾性体が使用できる。さらに、それらの複合体であっても使用できる。

【0282】弾性ブレードの場合には、弾性ブレード上

辺部側である基部は現像剤容器側に固定保持され、下辺部側をブレードの弾性に抗して現像スリーブの順方向或いは逆方向にたわめ状態にしてブレード内面側（逆方向の場合には外面側）をスリーブ表面に適度に弾性押圧をもって当接させる。

【0283】供給ローラー95はポリウレタンフォームの如き発泡材より成っており、現像剤担持体に対して、順又は逆方向に0でない相対速度をもって回転し、一成分系現像剤の供給とともに、現像剤担持体上の現像後の現像剤（未現像現像剤）の剥き取りも行っている。

【0284】現像領域において、現像剤担持体上の一成分系現像剤によって感光体の静電潜像を現像する際には、現像剤担持体と感光体ドラムとの間に直接及び／又は交流の現像バイアスを印加して現像することが好ましい。

【0285】次に非接触ジャンピング現像方式について説明する。

【0286】非接触ジャンピング現像方式としては、非磁性トナーを有する一成分系磁性現像剤を用いる現像方法が挙げられる。

【0287】ここでは、非磁性トナーを有する一成分系非磁性現像剤を用いる現像方法を図7に示す概略構成図に基づいて説明する。

【0288】現像装置170は、非磁性トナーを有する非磁性一成分系現像剤176を収容する現像容器171、現像容器171に収容されている一成分系非磁性現像剤176を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体172、現像剤担持体上に一成分系非磁性現像剤を供給するための供給ローラー173、現像剤担持体上の現像剤層厚を規制するための現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード174、現像容器171内の一成分系非磁性現像剤176を攪拌するための攪拌部材175を有している。

【0289】169は静電潜像保持体であり、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段又は静電記録手段によりなされる。172は現像剤担持体としての現像スリーブであり、アルミニウム或いはステンレスからなる非磁性スリーブからなる。

【0290】現像スリーブは、アルミニウム、ステンレスの粗管をそのまま用いてもよいが、好ましくはその表面をガラスビーズを吹き付けて均一に荒らしたものや、鏡面処理したもの、或いは樹脂でコートしたものが良い。

【0291】一成分系非磁性現像剤176は現像容器171に貯蔵されており、供給ローラー173によって現像剤担持体172上へ供給される。供給ローラー173はポリウレタンフォームの如き発泡材より成っており、現像剤担持体に対して、順又は逆方向に0でない相対速度をもって回転し、現像剤の供給とともに、現像剤担持体172上の現像後の現像剤（未現像現像剤）の剥き取

りも行っている。現像剤担持体172上に供給された一成分系非磁性現像剤は現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード174によって均一且つ薄層に塗布される。

【0292】弾性塗布ブレードと現像剤担持体との当接圧力は、現像スリーブ母線方向の線圧として0.3～25kg/m、好ましくは0.5～12kg/mが有効である。当接圧力が0.3kg/mより小さい場合、一成分系非磁性現像剤の均一塗布が困難となり、一成分系非磁性現像剤の帯電量分布がブロードとなりカブリや飛散の原因となる。当接圧力が25kg/mを超えると、一成分系非磁性現像剤に大きな圧力がかかり、一成分系非磁性現像剤が劣化するため、一成分系非磁性現像剤の凝集が発生するなど好ましくない。また、現像剤担持体を駆動させるために大きなトルクを要するため好ましくない。即ち、当接圧力を0.3～25kg/mに調整することで、本発明のトナーを用いた一成分系非磁性現像剤の凝集を効果的にほぐすことが可能になり、さらに、一成分系非磁性現像剤の帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。

【0293】現像剤層厚規制部材は、弾性ブレード、弾性ローラーを用いることができ、これらは所望の極性に現像剤を帯電するのに適した摩擦帯電系列の材質のものをを用いることが好ましい。

【0294】本発明において、シリコンゴム、ウレタンゴム、スチレンブタジエンゴムが好適である。さらに、ポリアミド、ポリイミド、ナイロン、メラミン、メラミン架橋ナイロン、フェノール樹脂、フッ素系樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、スチレン系樹脂の如き有機樹脂層を設けても良い。導電性ゴム、導電性樹脂を使用し、さらに金属酸化物、カーボンブラック、無機ウイスキー、無機繊維の如きフィラーや荷電制御剤をブレードのゴム中・樹脂中に分散することにより適度の導電性、帯電付与性を与え、一成分系非磁性現像剤を適度に帯電させることができて好ましい。

【0295】この非磁性一成分現像方法において、ブレードにより現像スリーブ上に一成分系非磁性現像剤を薄層コートする系においては、十分な画像濃度を得るために、現像スリーブ上の一成分系非磁性現像剤層の厚さを現像スリーブと潜像保持体との対抗空隙長 β よりも小さくし、この空隙に交番電場を印加することが好ましい。即ち図7に示すバイアス電源177により、現像スリーブ172と潜像保持体169との間に交番電場又は交番電場に直流電場を重畳した現像バイアスを印加することにより、現像スリーブ上から潜像保持体への一成分系非磁性現像剤の移動を容易にし、更に良質の画像を得ることができる。

【0296】

【実施例】以下、トナーの具体的な製造方法、実施例、比較例をもって本発明をさらに詳細に説明する。「部」は「重量部」を意味する。

【0297】(トナーの製造例1) スチレン単量体100部に対して、カーボンブラック(1) [DBP吸油量42ml/100g, 比表面積6.5m²/g, 平均粒子径31μm, 揮発分0.5%, pH値9]を16部、アゾ系鉄化合物(1)を1部、ジターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物を1部組み合わせたものを用意した。これを、アトライター(三井鉱山社製)に添加し、2mmのジルコニアビーズを用いて200rpmにて25℃で180分間攪拌を行い、マスターバッチ分散

・マスターバッチ分散液1	117部
・スチレン単量体	66部
・n-ブチルアクリレート	34部
・エステルワックス(1)	20部
・飽和ポリエステル樹脂	10部
・ジビニルベンゼン	0.4部

を60℃に加温し、攪拌して均一に溶解、分散した。これに重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)5部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0300】そして、前記水系媒体中をpH6.8に維持し、上記重合性単量体組成物を投入し、60℃, N₂雰囲気下において、クレアミキサー(エムテック社製)にて10000rpmで10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、反応容器に移し、水系媒体中をpH6.8に維持し、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60℃に昇温し、5時間反応させた。さらに、水溶性開始剤を添加し80℃に昇温し5時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウム化合物を溶解させた後、ろ過、水洗、真空下で乾燥をし、多段分割式分級機にて分級して、黒色トナー粒子を得た。

【0301】得られた黒色トナー粒子98.5重量部に対して、BET法による比表面積が100m²/gである疎水性酸化チタン0.5重量部、BET法による比表面積が40m²/gである疎水性シリカ0.5重量部をヘンシェルミキサーで外添した後、ターボスクリーナーで粗粒を除去し、ブラックトナーNo. 1(重量平均粒径7.6μm, 4μm以下8個数%, 12.7μm以上0.3体積%)を得た。a=11, b=19であった。

【0302】なお、重合性単量体組成物の調製時に添加する飽和ポリエステル樹脂としては、プロポキシ化ビスフェノールとテレフタル酸を縮合し得られた、Mw=11000, Mw/Mn=2.1、酸価10mg KOH/gのポリエステル樹脂を用いた。

【0303】(トナーの製造例2) 製造例1よりもリン酸カルシウム化合物の含有量の多い水系媒体を使用し、クレアミキサーの回転数を15000rpmにすることを除いては同様にして、ブラックトナーNo. 2(重量平均粒径2.8μm, 4μm以下93個数%, 12.7μm以上0体積%)を得た。a=18, b=12であっ

た。液1を調製した(A/B=16)。

【0298】一方、イオン交換水710部に、0.1M-Na₃PO₄水溶液450部を投入し、60℃に加温した後、クレアミキサー(エムテック社製)を用いて12,000rpmにて攪拌した。これに1.0M CaCl₂水溶液68部を徐々に添加し、リン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

【0299】次に、

た。

【0304】(トナーの製造例3) 製造例1よりもリン酸カルシウム化合物の含有量の少ない水系媒体を使用し、クレアミキサーの回転数を6500rpmにすることを除いては同様にして、ブラックトナーNo. 3(重量平均粒径10.5μm, 4μm以下5個数%, 12.7μm以上21体積%)を得た。a=15, b=15であった。

【0305】(トナーの製造例4) 製造例1において、DBP吸油量95ml/100g, 比表面積300m²/g, 平均粒子径11μm, 揮発分2%, pH値9のカーボンブラックを使用する以外は同様にして、ブラックトナーNo. 4(重量平均粒径7.4μm, 4μm以下9個数%, 12.7μm以上0.8体積%)を得た。a=18, b=12であった。

【0306】(トナーの製造例5) 製造例1において、DBP吸油量123ml/100g, 比表面積50m²/g, 平均粒子径65μm, 揮発分0.9%, pH値9.5のカーボンブラックを使用する以外は同様にして、ブラックトナーNo. 5(重量平均粒径7.1μm, 4μm以下16個数%, 12.7μm以上1.6体積%)を得た。a=16, b=14であった。

【0307】(トナーの製造例6) 製造例1において、アゾ系鉄化合物を使用しない以外は同様にして、ブラックトナーNo. 6(重量平均粒径7.4μm, 4μm以下23個数%, 12.7μm以上23体積%)を得た。a=14, b=16であったが、カーボンブラックがトナー表層から遊離しているのが認められた。

【0308】(トナーの製造例7、8、9) 製造例1において、カーボンブラックのかわりに、キナクリドン顔料を16部使用してマゼンタトナーNo. 7を、フクロシアニン顔料を12部使用してシアントナーNo. 8を、ビグメントイエロー93を6部およびソルベントイエロー162を6部使用してイエロートナーNo. 9を得た。

【0309】

(磁性キャリアの製造例)

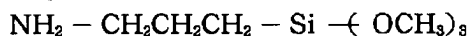
・フェノール(ヒドロキシベンゼン)	50部
・37wt%のホルマリン水溶液	80部
・水	50部
・エボキシ基を有するシラン系カップリング剤 KBM403	280部
(信越化学工業(株)製)で表面処理されたアルミナ含有マグネタイト 微粒子(個数平均粒径 $0.24\mu\text{m}$, 比抵抗値 $5\times 10^5\Omega\cdot\text{cm}$)	
・KBM403で表面処理された $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子	120部
(個数平均粒径 $0.40\mu\text{m}$, 比抵抗値 $8\times 10^9\Omega\cdot\text{cm}$)	
・25wt%のアンモニア水	15部

上記材料を四ツ口フラスコに入れ、攪拌混合しながら60分間で 85°C まで昇温保持し、120分間反応、硬化させた。その後 30°C まで冷却し500重量部の水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗し、風乾した。次いでこれを減圧下(5mmHg) $150\sim 180^\circ\text{C}$ で24時間乾燥して、フェノール樹脂を結着樹脂とする磁性キャリアコア(A)を得た。磁性キャリアコア(A)には、 $30^\circ\text{C}/80\%$ 、24hr放置後 $0.4\text{wt}\%$ の吸着水が存在していた。

【0310】得られた磁性キャリアコア(A)の表面に γ -アミノプロピルトリメトキシシラン

【0311】

【化15】

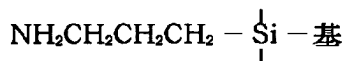


の5重量%トルエン溶液を塗布した。

【0312】磁性キャリアコア(A)の表面は、 0.2 重量%の γ -アミノプロピルトリメトキシシランで処理されていた。塗布中は、磁性キャリアコア(A)に剪断応力を連続して印加しながら、塗布しつつトルエンを揮発させた。磁性キャリアコア(A)の表面に

【0313】

【化16】



が存在しているのが確認された。

【0314】上記処理機内のシランカップリング剤で処理された磁性キャリア(A)を 70°C で攪拌しながら、シリコーン樹脂 KR-221(信越化学工業(株)製)に、シリコーン樹脂固型分に対して3%の γ -アミノプロピルトリメトキシシランを添加し、シリコーン樹脂固型分として20%になるようトルエンで希釈した後、減圧下で添加して、樹脂被覆を行った。以後、2時間攪拌した後、窒素ガスによる雰囲気下で 140°C 2時間熱処理を行い、凝集をほぐした後、200メッシュ以上の粗粒を除去し、磁性キャリアIを得た。

【0315】得られた磁性キャリアIの平均粒子径は $35\mu\text{m}$ であり、電気抵抗値 $7\times 10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 、1エルステッドにおける磁化の強さ(σ_{1000}) $42\text{Am}^2/\text{kg}$ 、残留磁化(σ_r) $3.1\text{Am}^2/\text{kg}$ であり、真比重

は 3.71 であり、嵩密度は $1.87\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

【0316】(感光体製造例1)感光体は負帯電用の有機光導電物質を用いた感光体であり、 $\phi 30\text{mm}$ のアルミニウム製のシリンダー上に機能層を5層設けた。

【0317】第1層は導電層であり、アルミニウムシリンダーの欠陥などをならすため、またレーザ露光の反射によるモアレの発生を防止するために設けられている厚さ約 $20\mu\text{m}$ の導電性粒子分散樹脂層である。

【0318】第2層は正電荷注入防止層(下引き層)であり、アルミニウム基体から注入された正電荷が感光体表面に帯電された負電荷を打ち消すのを防止する役割を果たし、6-66-610-12-ナイロンとメトキシメチル化ナイロンによって $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 程度に抵抗調整された厚さ約 $1\mu\text{m}$ の中抵抗層である。

【0319】第3層は電荷発生層であり、ジスアゾ系の顔料を樹脂に分散した厚さ約 $0.3\mu\text{m}$ の層であり、レーザ露光を受けることによって正負の電荷対を発生する。

【0320】第4層は電荷輸送層であり、ポリカーボネート樹脂にヒドラゾンを分散したものであり、P型半導体である。従って、感光体表面に帯電された負電荷はこの層を移動することはできず、電荷発生層で発生した正電荷のみを感光体表面に輸送することができる。

【0321】第5層は電荷注入層であり、光硬化性のアクリル樹脂に SnO_2 超微粒子、更に帯電部材と感光体との接触時間を増加させて、均一な帯電を行うために粒径約 $0.25\mu\text{m}$ の四フッ化エチレン樹脂粒子を分散したものである。具体的には、酸素欠損型の低抵抗化した粒径約 $0.03\mu\text{m}$ の SnO_2 粒子を樹脂に対して120重量%、更に四フッ化エチレン樹脂粒子を20重量%、分散剤を1.0重量%分散したものである。

【0322】これによって感光体1の表面層の体積抵抗値は、電荷輸送層単体の場合 $5\times 10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ だったのに比べ、 $8\times 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ にまで低下した。

【0323】(感光体製造例2)感光体製造例1の第5層を、酸素欠損型の低抵抗化した粒径約 $0.03\mu\text{m}$ の SnO_2 粒子を光硬化性のアクリル樹脂に対して300重量%分散したものを加えたこと以外は、感光体製造例

1と同様に感光体2を作製した。

【0324】これによって感光体表面層の体積抵抗値は、 $8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ にまで低下した。

【0325】(感光体製造例3) 製造例1において、 SnO_2 を使用しない以外は同様にして、感光体表面層の体積抵抗値 $5 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ の感光体3を作製した。

【0326】(帯電部材の製造例1) MgO 10部、 MnO 10部、 Fe_2O_3 80部をそれぞれ微粒化した後、水を添加混合し、造粒した後、 1300°C にて焼成し、粒度を調整した後、平均粒径 $22 \mu\text{m}$ のフェライト芯材(飽和磁化 $63 \text{Am}^2/\text{kg}$)を得た。

【0327】このフェライト芯材に、イソプロポキシトリイソステアロイルチタネート10部をトルエン99部/水1部に混合させたものを、0.1部となるように表面処理して、50%粒径が $25.5 \mu\text{m}$ 、体積抵抗値が $7 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ の磁性粒子aを得た。

【0328】(帯電部材の製造例2) 製造例1のフェライト芯材をジェットミルで粉碎する以外は同様にして、50%粒径が $20.5 \mu\text{m}$ 、体積抵抗値が $3 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ の磁性粒子bを得た。

【0329】(帯電部材の製造例3) 製造例1において、50%粒径が $48.5 \mu\text{m}$ 、体積抵抗値が $8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ のフェライト芯材を使用する以外は同様にして磁性粒子cを得た。

【0330】[実施例1] 磁性キャリアI(92重量部)とブラクトナーNo. 1(8重量部)をV型混合機で混合し、二成分系ブラック現像剤1とした。

【0331】次に、市販の複写機GP55(キヤノン製)の現像装置を図1に示す如く改造し、現像スリーブとしては $\phi 16 \text{mm}$ のSUSスリーブをサンドブラスト処理によって表面形状を $Ra=2.1$ 、 $Sm=25.5$ に調整したものを使用し、帯電部材としては図1に示す磁気ブラシ帯電器を用いて磁性粒子aを使用し、感光体に対してカウンター方向に120%で回転させ、直流/交流電界(-700V , $1 \text{kHz}/1.2 \text{kVpp}$)を重量印加し、感光体1を帯電させ、クリーニングユニットを取り外し、現像コントラスト 250V 、カブリとの反転コントラスト -150V に設定し、図2の非連続の交流電界を有する現像バイアスを印加し前述のブラック現像剤1を使用し $23^\circ\text{C}/65\%$ 、 $23^\circ\text{C}/5\%$ 、 $32.5^\circ\text{C}/90\%$ 下で画出しを行い、さらに画像面積比率30%のオリジナル原稿を用いて、1万枚の連続複写を行った結果を表1に示した。このときの d_1/d_2 は1.88であった。

【0332】表1より、上述の画像形成手段は、画質も良好で、連続複写による画像変化も小さく、カブリも問題なく非常に良好であることがわかる。

【0333】なお、表1に示す画像評価は下記の如く行った。

【0334】(1) 画像濃度：画像濃度は、SPIフィ

ルターを装着したマクベス社製マクベスデンシトメータPD918タイプ(Macbeth Densitometer RD918manufactured by Macbeth Co.)を使用して、普通紙上に形成された画像の相対濃度として測定した。

【0335】(2) ベタ均一性

反射濃度計RD918(マクベス社製)で測定される画像濃度が1.5である直径 20mm の円を5箇所設けたオリジナル原稿を複写し、画像部の画像濃度を反射濃度計RD918で測定し、その際の最大値と最小値との差を求めた。

◎：0.04以下

○：0.04超0.08以下

△：0.08超0.12以下

×：0.12超

【0336】(3) カブリ抑制

画出し前の普通紙の平均反射率 $D_r(\%)$ をリフレクトメーター(東京電色株式会社製の「REFLECTOMETER ODEL TC-6DS」)によって測定した。一方、普通紙上にベタ白画像を画出しし、次いでベタ白画像の反射率 $D_s(\%)$ を測定した。カブリ(%)は下記式

$$Fog(\%) = D_r(\%) - D_s(\%)$$

から算出する。

A：0.4%未満

B：0.4%～0.8%未満

C：0.8%～1.2%未満

D：1.2%以上

【0337】[比較例1] 実施例1において、感光体2を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、特に高温下で画像濃度が低下し、ベタ均一性が低下してしまったので耐久を中止した。これは、感光体表面層の体積抵抗値が低くなりすぎトナー表面を介して潜像電荷が乱されたためと考えられる。

【0338】[比較例2] 実施例1において、感光体3を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、カブリ抑制が悪く、感光体周期での画像ゴーストが発生したので耐久を中止した。これは、感光体表面層の体積抵抗値が高く、注入による帯電能力が不十分だったためと考えられる。

【0339】[比較例3] 実施例1においてトナーNo. 2を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、画像濃度が低下し、カブリ抑制も悪化したので耐久を中止した。

【0340】[比較例4] 実施例1においてトナーNo. 3を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、ライン飛び散り抑制が悪化し、カブリ抑制も若干悪化した。

【0341】[比較例5] 実施例1においてトナーNo. 4を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ

ろ、カブリ抑制、ベタ均一性ともに悪化したので耐久を中止した。これは、カーボンブラックの平均一次粒径が小さいために、カーボンブラックがトナー表面に遊離してしまったためと推測される。

【0342】〔比較例6〕実施例1においてトナーNo. 5を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、画像濃度が低下したので耐久を中止した。これは、カーボンブラックの平均一次粒径が大きいため、着色力が低下したためと推測される。

【0343】〔実施例2〕実施例1においてトナーNo. 6を使用する以外は同様に画出しを行ったところ、ベタ均一性が若干悪化したものの良好な結果が得られた。これは、アゾ系鉄化合物を使用しなかったために、カーボンブラックの分散状態が若干低下したためと推測される。

【0344】〔実施例3〕実施例1において、帯電部材として、磁性粒子bを使用する以外は同様にして行ったところ、良好な結果が得られた。

【0345】〔実施例4〕帯電部材として、体積抵抗値が $9 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ の導電性レーヨンブラシを用いる以外は同様にして行ったところ、若干カブリ抑制が悪化したものの良好な結果が得られた。

【0346】〔実施例5〕帯電部材として、磁性粒子cを用いる以外は同様にして行ったところ、画像濃度が若干低下し、若干カブリ抑制が悪化したものの良好な結果

が得られた。

【0347】〔実施例6〕画像形成装置として、GP55のかわりに、市販のフルカラー複写機CLC2400（キヤノン製）を改造し、図3に示す如く、クリーニングユニットをなくし、一次帯電を磁性粒子aを有する接触帯電ユニットにしたものを使用し、定着装置を実施例1同様改造し、トナーNo. 1、7、8、9の4色のトナー／現像剤を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。このときの感光体表面層の体積抵抗値は $9 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、感光体径は60φであり、 d_1/d_2 は3.75であった。

【0348】〔実施例7〕画像形成装置として図5に示す如く、中間転写ドラムを使用し、トナーNo. 1、7、8、9の4色のトナーを図7に示す如く、非磁性一成分現像方式に使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。このときの感光体表面層の体積抵抗値は $2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 、感光体径は140φであり、 d_1/d_2 は8.75であった。

【0349】〔実施例8〕現像装置として図6に示す如く、GP55の現像装置を非磁性接触現像用に改造し、トナーNo. 1を使用して、5000枚の耐久を行ったところ、良好な結果が得られた。このときの d_1/d_2 は1.88であった。

【0350】

【表1】

	モード	カラー	光源	帯電部材	画像濃度						ライン飛び数						ベタ均一性						カブリ					
					初期			1万枚			初期			1万枚			初期			1万枚			初期			1万枚		
					NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH
実施例1	Na.1	I	Na.1	磁性粒子a	1.51	1.5	1.5	1.5	1.5	1.47	1.52	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	Na.1	I	Na.2	磁性粒子a	1.43	1.5	1.2	中止	中止	中止	中止	△	△	△	△	×	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
比較例2	Na.1	I	Na.3	磁性粒子a	1.33	1.3	1.5	中止	中止	中止	中止	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例3	Na.2	I	Na.1	磁性粒子a	1.13	1.1	1.2	中止	中止	中止	中止	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例4	Na.3	I	Na.1	磁性粒子a	1.52	1.5	1.7	1.6	1.42	1.73	△	△	△	△	△	×	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
比較例5	Na.4	I	Na.1	磁性粒子a	1.56	1.5	1.7	中止	中止	中止	中止	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
比較例6	Na.5	I	Na.1	磁性粒子a	1.22	1.1	1.3	中止	中止	中止	中止	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例2	Na.6	I	Na.1	磁性粒子a	1.48	1.5	1.5	1.5	1.47	1.53	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例3	Na.1	I	Na.1	磁性粒子b	1.49	1.5	1.5	1.5	1.51	1.53	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例4	Na.1	I	Na.1	帯電ブラシ	1.48	1.5	1.6	1.5	1.42	1.63	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例5	Na.1	I	Na.1	磁性粒子c	1.44	1.4	1.5	1.4	1.38	1.43	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0351】

【発明の効果】本発明によれば、温湿度に左右されることがなく、高画像濃度で高精細な画像を達成しつつクリーナーレスシステムにも適用ができ、さらにフルカラー用のブラクトナーとしても好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成方法の好適な一例を表す模式図である。

【図2】実施例1で用いた交番電界を示す図である。

【図3】フルカラー画像形成方法の例を示す概略説明図

である。

【図4】本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置の他の例を示す概略的説明図である。

【図5】本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置の他の例を示す概略的説明図である。

【図6】本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置の他の例を示す概略的説明図である。

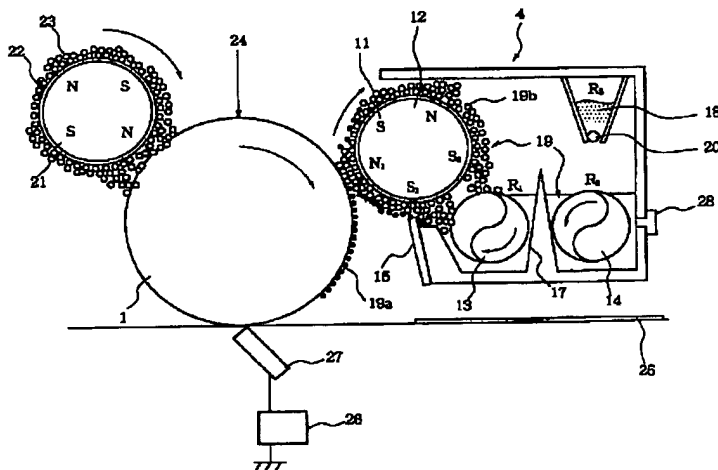
【図7】本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置の他の例を示す概略的説明図である。

【図8】磁気ブラシ帯電器の概略図を示す。

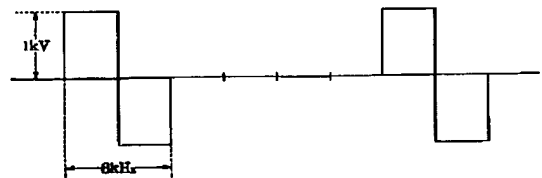
【符号の説明】

- | | |
|-------------------|------------------|
| 1 静電荷像担持体（感光ドラム） | 27 転写ブレード |
| 4 現像装置 | 28 トナー濃度検知センサー |
| 11 現像剤担持体（現像スリーブ） | 61a 感光ドラム |
| 12 マグネットローラ | 62a 一次帯電器 |
| 13, 14 現像剤搬送スクリュー | 63a 現像器 |
| 15 規制ブレード | 64a 転写ブレード |
| 17 隔壁 | 65a 補給用トナー |
| 18 補給用トナー | 67a レーザー光 |
| 19 現像剤 | 68 転写材担持体 |
| 19a トナー | 69 分離帯電器 |
| 19b キャリア | 70 定着器 |
| 20 補給口 | 71 定着ローラ |
| 21 マグネットローラ | 72 加圧ローラ |
| 22 搬送スリーブ | 73 ウェップ |
| 23 磁性粒子 | 75, 76 加熱手段 |
| 24 レーザー光 | 79 転写ベルトクリーニング装置 |
| 25 転写材（記録材） | 80 駆動ローラ |
| 26 バイアス印加手段 | 81 ベルト従動ローラ |
| | 82 ベルト除電器 |
| | 83 レジストローラ |
| | 85 トナー濃度検知センサー |
| | 190 感光ドラム |
| | 191 基体 |
| | 192 感光層 |
| | 193 電荷注入層 |
| | 194 磁気ブラシ帯電器 |
| | 195 マグネットローラ |
| | 196 非磁性スリーブ |
| | 197 導電磁性粒子 |

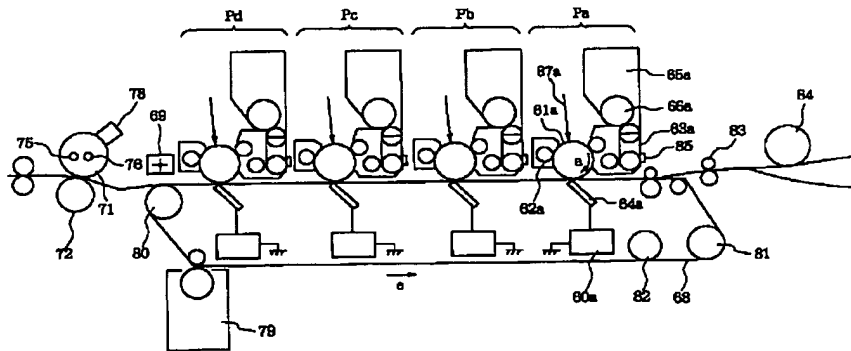
【図1】



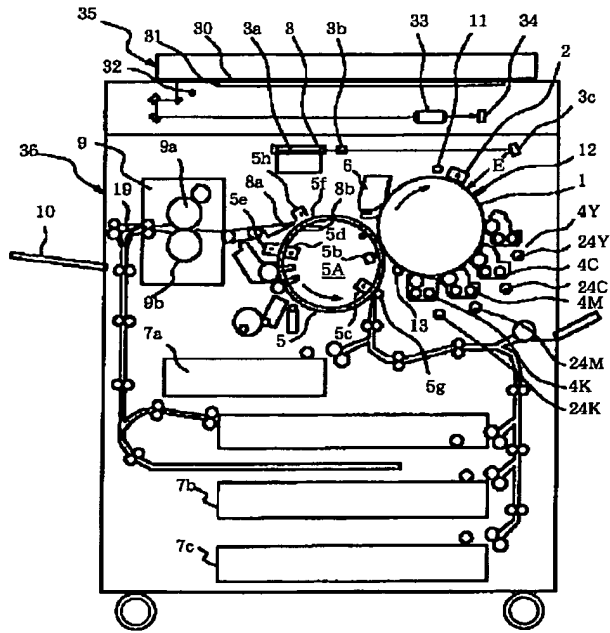
【図2】



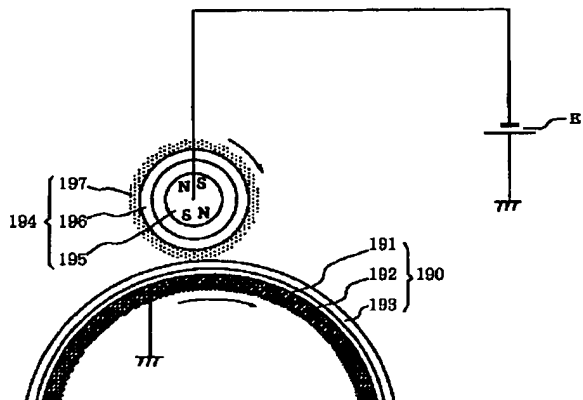
【図3】



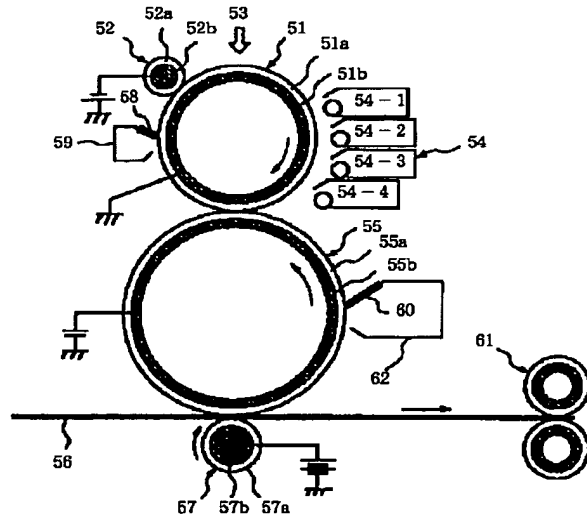
【図4】



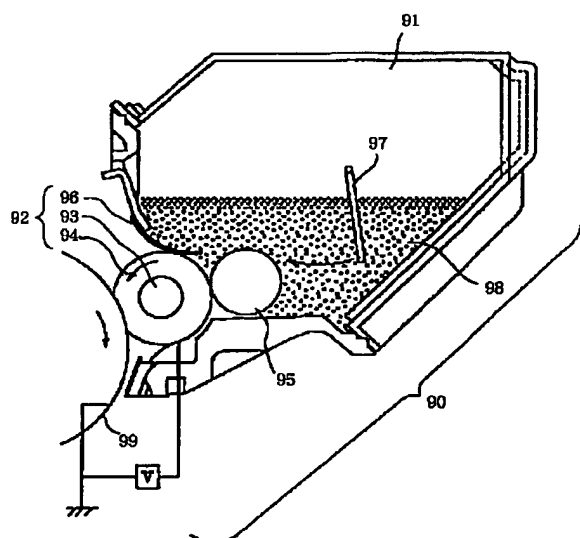
【図8】



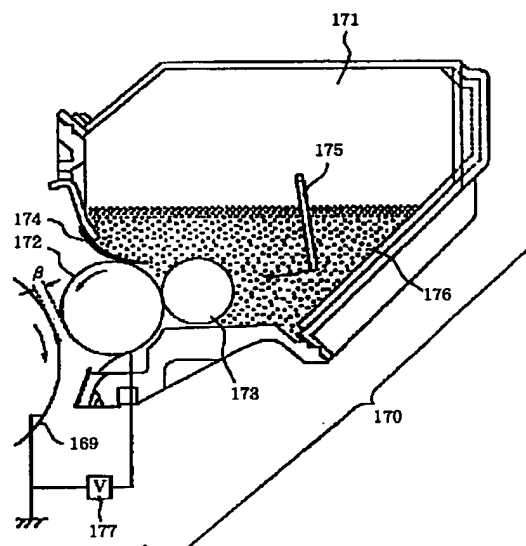
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷G 0 3 G 15/02
15/08

識別記号

1 0 1
1 1 2

F I

G 0 3 G 9/08

ターム(参考)

3 4 6
3 6 5

(72)発明者 御厨 裕司

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 勝田 恭史

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 谷内 信也

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム(参考) 2H003 AA18 BB11 CC04 EE11

2H005 AA06 AA21 AB06 CA14 CA21
CA22 CB18 DA02 EA05 EA07
EA10 FA01

2H030 AB02 BB02 BB23 BB42 BB54

2H068 AA08 AA54 FC01 FC08 FC15

2H077 AC02 AD02 AD06 AD13 AD36

BA07 CA19 DA10 DA54 EA03

EA15 GA13 GA17